

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'THOFF

FORTGEFÜHRT VON

K. F. BONHOEFFER

**NEUE FOLGE**

UNTER MITWIRKUNG VON

H. DE BOER-Geleen (Holland), H. BRAUNE-Hannover, G. BRIEGLEB-Würzburg, G. CHAUDRON-Paris,  
A. CHRISTIANSEN-Kopenhagen, ST. CLAESSION-Uppsala, K. CLUSIUS-Zürich, E. CREMER-Innsbruck,  
CRUSE-Clausthal, J. EGGERT-Zürich, H. EYRING-Salt Lake City, W. GROTH-Bonn, P. GÜNTHER-  
Karlsruhe, P. HARTECK-Troy, N. Y., H. HARTMANN-Frankfurt am Main, O. HASSEL-Blindern, Oslo,  
HAUFFE-Frankfurt/Main-Hoechst, K. F. HERZFELD-Washington, D. C., J. HORIUTI-Sapporo (Japan),  
JENCKEL-Aachen, G. JOOS-München, G. B. KISTIAKOWSKY-Cambridge, Mass., G. KORTÜM-Tübingen,  
KRATKY-Graz, H. KUHN-Marburg, W. KUHN-Basel, E. LANGE-Erlangen, M. MAGAT-Paris, H. MARK-  
Brooklyn, N. Y., H. MARTIN-Kiel, R. MECKE-Freiburg, G. NATTA-Milano, K. NEUMANN-Gießen,  
V. NODDACK-Bamberg, R. G. W. NORRISH-Cambridge (England), L. ONSAGER-New Haven, Conn.,  
PAULING-Pasadena, Cal., I. PRIGOGINE-Brüssel, G. SARTORI-Triest, K. SCHÄFER-Heidel-  
berg, G. SCHEIBE-München, G. SCHMID-Köln, G. V. SCHULZ-Mainz, H. STAUDE-Frankfurt am Main,  
N. STRANSKI-Berlin, R. SUHRMANN-Hannover, Z. G. SZABÓ-Szeged, H. S. TAYLOR-Princeton, N.J.,  
J. W. VERWEY-Eindhoven (Holland), C. WAGNER-Göttingen, E. WICKE-Münster, H. WITTE-Darmstadt

HERAUSGEGEBEN VON

TH. FÖRSTER, W. JOST, G.-M. SCHWAB

**BAND 22**

MIT 181 ABBILDUNGEN IM TEXT



FRANKFURT AM MAIN 1959

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



# Inhalt von Band 22

## Heft 1 und 2

Ausgegeben im Oktober 1959

<i>H. Corsepius und A. Münster</i> , Über die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium-Zink. Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 19. 3. 59.) . . . . .	1
<i>J. Mikulski, S. Mrowec, I. Stronski und T. Werber</i> , Über Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von Kupfer. (Eingegangen am 12. 5. 59.) . . . . .	20
<i>K. Hedden, H. H. Kopper und V. Schulze</i> , Flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd. Mit 23 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 3. 59.) . . . . .	23
<i>Neal Goldenberg und Edward S. Amis</i> , The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. VI. Uranyl Chloride in the Water-Ethanol-System. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 6. 59.) . . . . .	63
<i>A. Münster und K. Sagel</i> , Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 5. 59.) . . . . .	81
<i>A. Münster</i> , Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. II. Theorie der lokalen Schwankungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 5. 59.) . . . . .	97
<i>A. Münster</i> , Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. III. Theorie der kritischen Opaleszenz. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 5. 59.) . . . . .	115
<i>Franz Halla</i> , Zur Thermodynamik der Dolomitbildung. III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . (Eingegangen am 31. 5. 59.) . . . . .	133
<i>A. Knappwost und G. Hörz</i> , Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in Magnesium-Blei-Schmelzen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 6. 59.) . . . . .	139
<i>H. Cordes und A. Dittmar</i> , Zum Verhalten der Atomwärme des Galliums in der Nähe des Schmelzpunktes. Mit 1 Abbildung. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 5. 10. 59.) . . . . .	158

## Buchbesprechung

<i>J. Kistemaker, J. Bigeleisen und A. O. C. Nier</i> , Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation . . . . .	160
--	-----

## Heft 3 und 4

Ausgegeben im November 1959

<i>M. J. Heras, P. J. Aymonino und H. J. Schumacher</i> , Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorylfluorid ( $FCIO_2$ ). Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. 5. 59.) . . . . .	161
<i>Hussein Sadek und Th. F. Tadros</i> , Standard Potentials in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions Containing Boric Acid. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 3. 4. 59.) . . . . .	179
<i>B. N. Mattoo</i> , On the Complete Dissociation of 2:4 Dihydroxy Benzoic ( $\beta$ -Resorecylic) Acid. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 5. 59.) . . . . .	187
<i>H. Schmalzried</i> , Zur Fehlordnung in Silberbromid. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. 5. 59.) . . . . .	199
<i>Andrew Gemant</i> , Structural Groups of Ions in Hydrocarbons. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 30. 5. 59.) . . . . .	209
<i>Georg-Maria Schwab und Anton Kaiser</i> , Über den magnetokatalytischen Effekt III. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 2. 6. 59.) . . . . .	220
<i>E. U. Franck und K. Tödheide</i> , Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750°C und 2000 Atm. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 9. 59.) . . . . .	232
<i>K. H. Lieser und A. Fabrikanos</i> , Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 6. 59.) . . . . .	246
<i>K. H. Lieser und A. Fabrikanos</i> , Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. II. Diskussion der Meßergebnisse. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 6. 59.) . . . . .	278
<i>A. Martinengo, H. Gg. Wagner und D. Zunft</i> , Untersuchungen über Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. II. Teil: Versuchsergebnisse. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 16. 6. 59.) . . . . .	292
<i>H. Hartmann und F. Grein</i> , Eine Berechnung der Protonenaffinität von $CH_4$ . (Eingegangen am 25. 10. 59.) . . . . .	305
<i>P. Mars</i> , Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyden. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 1. 10. 59.) . . . . .	309
<i>G. Greger</i> , Zur Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung auf Siliziumoberflächen. Mit 2 Abbildungen. (Kurze Mitteilung.) (Eingegangen am 30. 10. 59.) . . . . .	313

## Buchbesprechungen

<i>J. Barriol</i> , La Constitution des Molécules . . . . .	318
<i>R. Griesbach</i> , Austauschadsorption in Theorie und Praxis. Allgemeiner Teil. . . . .	319
<i>A. I. M. Keulemans</i> , Gas-Chromatographie . . . . .	319
Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, System Nr. 15, Silicium, Teil C . . . . .	320



## Heft 5 und 6

Ausgegeben im Dezember 1959

<i>M. K. Hargreaves</i> , The Optical Rotatory Dispersion of Pulegone Oxide. (Eingegangen am 26. 5. 59.) . . . . .	321
<i>D. S. Bersis</i> , Eine neue Methode zum Studium der Chemilumineszenz bei gleichzeitiger Fluoreszenz. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. 6. 59.) . . . . .	328
<i>R. Suhrmann, G. Wedler und Hansjürgen Heyne</i> , Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen. Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 22. 6. 59.)	336
<i>G.-M. Schwab und H. Kneser</i> , Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold-Platin-Legierungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 20. 6. 59.) . . . . .	359
<i>G. V. Schulz und A. Horbach</i> , Kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von Polystyrollösungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 4. 7. 59.) . . . . .	377
<i>K. H. Lieser und A. Fabrikanos</i> , Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 7. 59.) . .	398
<i>K. H. Lieser und A. Fabrikanos</i> , Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 13. 7. 59.) . . . . .	406
<i>Arnold Wittwer und Valentin Zanker</i> , Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektren einiger Mono- und Diaminoacridine bei Tieftemperatur. Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 15. 7. 59.) . . . . .	417

## Buchbesprechungen

Steric effects in conjugated systems . . . . .	440
<i>O. Stasiw</i> , Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen . . . . .	441
<i>Autorenregister von Band 22</i> . . . . .	442



# Über die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium—Zink

Von

H. CORSEPIUS und A. MÜNSTER\*

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main

Mit 14 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 19. 3. 59)

Es wird über eine Neubestimmung der thermodynamischen Funktionen des festen Systems  $Al-Zn$  zwischen  $300^\circ$  und  $400^\circ C$  im Konzentrationsbereich von 0 bis 60 Atom-%  $Zn$  berichtet. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit denen älterer Messungen verglichen. Es wird gezeigt, daß die statistische Theorie des Gittermodells bei Annahme eines temperaturunabhängigen Wechselwirkungsparameters grundsätzlich nicht anwendbar ist. Wird der Wechselwirkungsparameter als Funktion der Temperatur angenommen, so fallen die prinzipiellen Schwierigkeiten fort. Eine quantitative Wiedergabe der thermodynamischen Eigenschaften über den untersuchten Bereich ist jedoch nicht möglich.

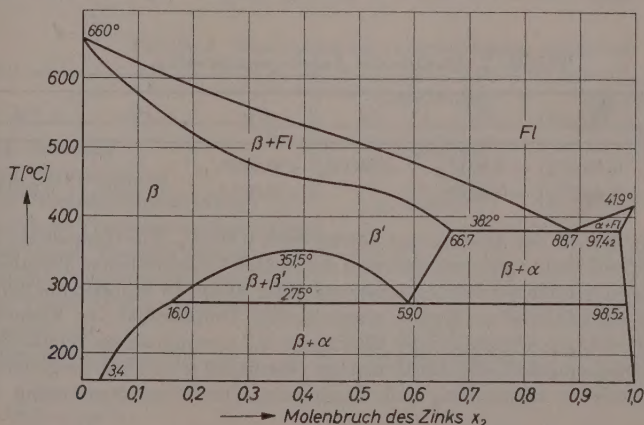


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Aluminium-Zink

\* Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

Thermodynamische Funktionen des festen Systems  $Al-Zn$  sind erstmalig von HILLIARD, AVERBACH und COHEN<sup>1</sup> aus EMK-Messungen berechnet worden. Die Autoren haben ihre Ergebnisse nur für 300° und 380°C ausgewertet. Da wir im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Mischungslücke<sup>2</sup> und die diffuse Röntgenstreuung<sup>3</sup> möglichst genaue thermodynamische Daten im Bereich von 340° bis 380°C benötigten, haben wir eine Neubestimmung durchgeführt, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet wird. Zur besseren Orientierung zeigt Abb. 1 das Zustandsdiagramm des Systems  $Al-Zn$ .

### 1. Stoffe und Meßmethoden

Wir haben das gleiche Meßprinzip benutzt wie HILLIARD u. a.<sup>1</sup>, d. h. wir haben die EMK der Kette

Reines Metall 1 (Al)	Ionenleiter mit Ionen des Metalls 1 ( $AlCl_3 \cdot NaCl$ )	Legierung der Me- talle 1 und 2 ( $Al-Zn$ )
-------------------------	---	---

gemessen.

Als Ausgangsmaterialien dienten, wie bei früheren Arbeiten<sup>2,3</sup>, elektrolytisch raffiniertes Aluminium (Vereinigte Leichtmetallwerke G.m.b.H., Bonn) und Feinzink (Berzelius Metallhütten-G.m.b.H., Duisburg-Wanheim). Die analytisch bestimmten metallischen Verunreinigungen sind in Tab. 1 zusammengestellt\*.

Tabelle 1. Analyse der Ausgangsmaterialien

	Fe	Mg	Si	Cu	Pb	Cd
Al	< 0,002%	~ 0,001%	~ 0,001%	< 0,002%		
Zn	~ 0,002%	~ 0,001%		< 0,001%	< 0,002%	0,001%

Der Oxydgehalt des Aluminiums betrug etwa 0,002%. Die Herstellung der Legierungen und Elektroden erfolgte nach dem früher<sup>2</sup> beschriebenen Verfahren. Die Elektroden wurden zur Homogenisierung unter Argon 48 Stunden auf 380°C erhitzt und anschließend in Wasser abgeschreckt. Unmittelbar vor Versuchsbeginn wurde von der Oberfläche der Elektroden 0,5 mm mit einem Widia-Stahl abgedreht. Dieses mechanische Entfernen der Oberfläche erwies sich als günstiger als eine chemische Behandlung mit Ätzmitteln. Die Zusammensetzung der

<sup>1</sup> J. E. HILLIARD, B. L. AVERBACH und M. COHEN, Met. Acta **2** (1954) 621.

<sup>2</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 296.

<sup>3</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Mol. Phys. **1** (1958) 23.



Legierungen wurde analytisch durch Verdampfen des Zinks bestimmt\*. Die Genauigkeit betrug  $\pm 0,08$  Gew.-% *Zn*. Ein Teil der Legierungen wurde nach der Verarbeitung auf Verunreinigungen analysiert\*. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Man bemerkt, daß die Verunreinigungen nicht größer sind als bei den Ausgangsmaterialien.

Tabelle 2. *Zusammensetzung der Legierungen*

Nr.	Analysenwerte						
	Atom-%	Gewichts-%					
	<i>Zn</i>	<i>Zn</i>	<i>Si</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Mg</i>	<i>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>
1	6,8	15,0					
2	12,3	25,5					
3	21,6	40,0					
4	25,4	45,4					
5	28,3	48,9	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
6	35,2	56,9	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001
7	39,5	61,3					
8	40,4	62,2	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
9	45,0	66,5					
10	47,5	68,6	0,001	0,003	0,002	0,001	0,002
11	52,4	72,8					
12	54,2	74,2					
13	60,0	78,2					

Tabelle 3. *Genauigkeit der experimentellen Methoden*

	Diese Arbeit	HILLIARD u. a. <sup>1</sup>
EMK-Messung . . . . .	$\pm 0,002$ mV*	$\pm 0,01$ mV
Temperaturmessung (Widerstandsthermometer) . .	$\pm 0,15^\circ\text{C}^{**}$	—
Räumliche Temperaturschwankung im Tiegel (Thermoelement) . .	$< \pm 0,1^\circ\text{C}$	$\pm 1,5^\circ\text{C}$
Zeitliche Temperaturschwankung im Tiegel (Widerstandsthermo- meter) . . . . .	$< \pm 0,15^\circ\text{C}$	$\pm 1,5^\circ\text{C}$
Legierungsanalyse ( <i>Zn</i> ) . . . . .	$\pm 0,08$ Gew.-%	$\pm 0,5$ Gew.-%

\* Bei 2 mV.

\*\* Bei  $400^\circ\text{C}$ .

\* Für die Durchführung der Analysen haben wir Herrn Prof. J. FISCHER zu danken.

Als Elektrolyt diente eine äquimolare Mischung von  $AlCl_3$  (BASF, Ludwigshafen) und  $NaCl$  (Merck). Die Schmelze wurde nach dem von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> beschriebenen Verfahren gereinigt, doch erwies sich das dort angegebene abschließende Filtrieren durch Glaswolle als überflüssig. Die Zusammensetzung

des Elektrolyten wurde analytisch kontrolliert, der Eisengehalt colorimetrisch zu 0,0002% bestimmt.

Das Meßgefäß ist schematisch in Abb. 2 dargestellt. Es entspricht im wesentlichen der von SEIGLE u. a.<sup>4</sup> angegebenen Anordnung, besitzt aber zusätzlich in Abständen von 40 mm Blenden aus Rein-Aluminium, um die Ausbildung von Konvektionsströmungen zu verhindern. Während der Messung wurde durch das Meßgefäß ein Strom von getrocknetem Argon (99,995% Ar) mit einer Geschwindigkeit von 10 bis 50 cm<sup>3</sup>/Stunde geleitet. Ein Einfluß des Gasstromes auf die Temperaturkonstanz an der Meßstelle war erst bei einer Strömungsgeschwindigkeit von einigen Litern/Stunde festzustellen.

Das Meßgefäß befindet sich in einem Aluminiumblock von 500 mm Höhe und 115 mm Durchmesser, der an der Außenwand die Heizwicklung trägt. Die Heizzone ist etwa sechsmal so hoch wie der Tiegel. Der Aluminiumblock ist außen durch eine 50 mm dicke Schicht von Silica-Gel thermisch isoliert und durch einen Mantel aus Zinkblech abgeschlossen.

Die Messung der EMK (Größenordnung 0,8 bis 8 mV) erfolgte mittels eines Präzisions-Kompensators (Hartmann u. Braun). Das gleiche Gerät diente unter Einschaltung eines Normalwiderstandes von 50 Ohm zur Temperaturmessung mittels Wider-

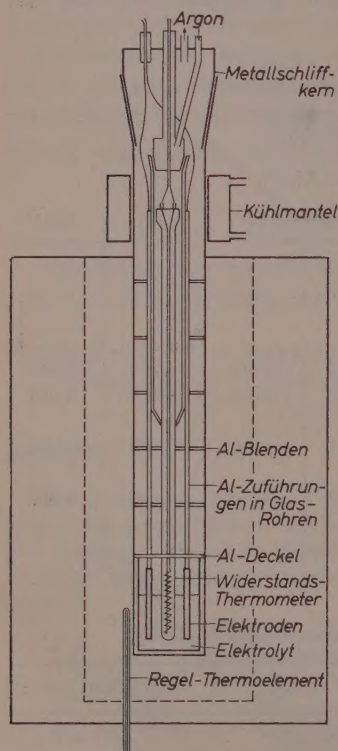


Abb. 2. Apparatur zur EMK-Messung

standsthermometer. Es wurde wieder das in einer früheren Untersuchung<sup>2</sup> benutzte geeichte Platin-Widerstandsthermometer (Heraeus, Hanau) verwendet.

Die Regelung der Temperatur erfolgte durch ein in den Aluminiumblock eingebautes Chromnickel-Konstantan-Thermoelement mit Hilfe eines Kompensators nach LINDECK-ROTHE. Ein zweites, ebenfalls in den Aluminiumblock eingebautes Thermoelement, das an einen Punktschreiber angeschlossen war, diente zur laufenden Kontrolle der Temperatur.

<sup>4</sup> L. L. SEIGLE, M. COHEN und B. L. AVERBACH, Trans. Amer. Inst. Mining metallurg. Engr. 194 (1952) 1320.

Die durch die beschriebene Anordnung vorgegebenen Genauigkeitsgrenzen sind, zusammen mit den entsprechenden Angaben von HILLIARD u. a.<sup>1</sup>, in Tab. 3 zusammengestellt.

Die Durchführung der Messungen erfolgte in der Weise, daß jeweils 5 Proben gleichzeitig eingesetzt und zunächst im homogenen Gebiet die EMK-Werte bestimmt wurden. Ausgehend von einer Temperatur von 2 bis 3°C oberhalb der höchsten Umwandlungstemperatur wurde in Stufen von 15°C zweimal aufgeheizt und abgekühlt. Die obere Grenze des Meßbereiches lag etwa 15°C unterhalb der tiefsten Schmelztemperatur der eingesetzten Proben. Zum Schluß wurde im heterogenen Gebiet gemessen. Bei den einzelnen Messungen wurde die Temperatur solange konstant gehalten, bis die EMK über eine Stunde nur zufällige Schwankungen (maximal 0,01 mV) zeigte. Die zur Einstellung des Gleichgewichtes erforderliche Zeit betrug, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen<sup>2</sup>, im allgemeinen 2 bis 3 Stunden, im heterogenen Gebiet und bei tiefen Temperaturen (um 300°C) 4 bis 8 Stunden. Unterhalb 300°C konnten, wie schon von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> beobachtet wurde, keine reproduzierbaren Werte erhalten werden.

Zu Beginn eines Versuches wurden konstante Werte erst nach 40 bis 50 Stunden gemessen. Nach etwa 12 Versuchstagen wurden die Streuungen wesentlich größer. Dieser letztere Effekt dürfte auf durch geringe Verdampfung des Elektrolyten bedingte Kriechströme zurückzuführen sein. Aus diesem Grunde wurden Zuführungen und Isolierteile bei jedem Versuch erneuert. Die erwähnten Werte wurden für die Auswertung nicht benutzt. Einige Elektroden wurden nach der Messung analysiert. Innerhalb der Fehlergrenze der Analyse war die Zusammensetzung unverändert. Die Dichten wurden aus den bei 20°C pyknometrisch bestimmten Dichten und den mit Hilfe eines Leitzschen Dilatometers bestimmten Ausdehnungskoeffizienten berechnet.

## 2. Auswertung der Messungen

Für gegebene Konzentration lassen sich die Ergebnisse der EMK-Messungen, wie schon HILLIARD u. a.<sup>1</sup> fanden, allgemein in der Form

$$E = A + BT \quad (1)$$

darstellen. Die Konstanten  $A$  und  $B$  sowie ihre mittleren Fehler wurden durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Eine statistische Analyse ergab eine Zufallsverteilung der Meßpunkte um die ausgeglichene Gerade.

Aus den ausgeglichenen EMK-Werten wurde die freie Energie der Verdünnung nach

$$\Delta\mu_1 = -z_1 \mathfrak{F} E \quad (2)$$

berechnet ( $z_1$  = Wertigkeit der  $Al$ -Ionen,  $\mathfrak{F}$  = FARADAYSche Konstante). Das chemische Potential des Zinks wurde daraus durch Integration der GIBBS-DUHEMSchen Gleichung nach

$$\Delta\mu_2 = \int_0^{x_1} \frac{\Delta\mu_1}{1-x_1} dx_1 - \frac{x_1 \Delta\mu_1}{1-x_1} \quad (3)$$

( $x_1$  = Molenbruch des Aluminiums) erhalten. Da unsere Messungen sich nur über den Bereich von 0 bis 60 Atom-% Zink erstreckten, wurden die zur Auswertung der Gl. (3) erforderlichen Daten für hohe  $Zn$ -Konzentrationen der Arbeit von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> entnommen. Verdünnungsentropie und Verdünnungswärme wurden aus (2) nach

$$\Delta s_1 = - \left[ \frac{\partial(\Delta\mu_1)}{\partial T} \right]_{P, x_1} = z_1 \mathfrak{F} \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, x_1} = z_1 \mathfrak{F} B \quad (4)$$

$$\Delta h_1 = \Delta\mu_1 + T \Delta s_1 = - z_1 \mathfrak{F} A \quad (5)$$

berechnet. Aus der Gültigkeit der Gl. (1) folgt unmittelbar, daß innerhalb der Meßgenauigkeit beide Größen temperaturunabhängig sind. Die Größen  $\Delta s_2$  und  $\Delta h_2$  wurden nach dem gleichen Verfahren wie  $\Delta\mu_2$  bestimmt. Aus den partiellen molaren Größen wurden die mittleren molaren Zustandsfunktionen berechnet nach

$$\Delta G_m = x_1 \Delta\mu_1 + x_2 \Delta\mu_2 \quad (6)$$

$$\Delta S_m = x_1 \Delta s_1 + x_2 \Delta s_2 \quad (7)$$

$$\Delta H_m = x_1 \Delta h_1 + x_2 \Delta h_2. \quad (8)$$

Das mittlere molare Volumen ergab sich unmittelbar aus der Dichtemessung. Daraus wurde in bekannter Weise das partielle Molvolumen des Aluminiums und nach

$$\Pi = - \frac{\Delta\mu_1}{v_1} \quad (9)$$

der osmotische Druck berechnet. Diese Größe ist unter anderem deshalb von Bedeutung, weil sie unmittelbar das Raumintegral über die Korrelationsfunktion  $g_{22}$  liefert<sup>5</sup>.

<sup>5</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge (erscheint demnächst).



### 3. Ergebnisse

Die unmittelbaren Ergebnisse einiger Meßreihen sind in Abb.3 dargestellt.

Die Ergebnisse der Ausgleichsrechnung nach Gl. (1), die nach Gl. (2) unmittelbar die freie Energie der Verdünnung und damit die Grundlage für alle weiteren Rechnungen liefern, sind in Tab.4 zusammengestellt.

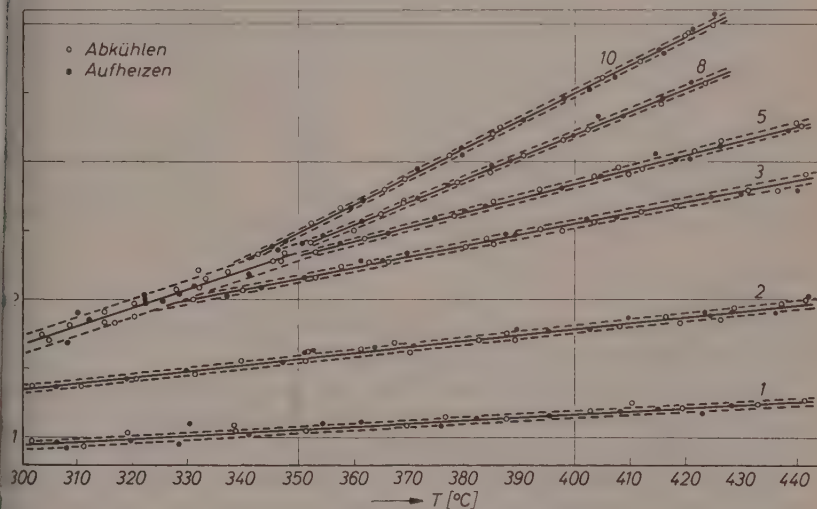


Abb. 3. Ergebnisse der EMK-Messungen. (Die Nummern bezeichnen die Legierungen nach Tab.2. Die ausgezogenen Geraden sind durch Ausgleichsrechnung erhalten worden. Die gestrichelten Geraden entsprechen dem mittleren Fehlerbereich nach der Ausgleichsrechnung.)

Danach beträgt der mittlere relative Fehler der EMK-Werte (und damit der freien Energien der Verdünnung) im Mittel über alle untersuchten Legierungen  $\pm 1,5\%$  ( $\pm 5\%$  bei HILLIARD u. a.<sup>1)</sup>). Die Verbesserung dürfte in erster Linie auf die empfindlichere EMK-Messung, die genauere Temperaturkontrolle und die größere Reinheit des Elektrolyten zurückzuführen sein. Exakte Fehlergrenzen lassen sich im übrigen nur noch für  $\Delta s_1$  und  $\Delta h_1$  angeben. Die weiteren, nach Gl. (3) und (6 bis 8) berechneten thermodynamischen Funktionen sind mit einem größeren Fehler behaftet, der teils durch die graphische

Tabelle 4. *Ergebnisse der Ausgleichsrechnung nach Gl. (1)*

Nr.	Zn	A		$\Delta A$	B	$\Delta B$	$\Delta E$
	At-%	$10^{-3}$ V			$10^{-5}$ V/°K		$10^{-3}$ V
1	6,8	—	0,32	0,08	0,222	0,011	0,03
2	12,3	—	1,06	0,10	0,422	0,010	0,03
3	21,6	—	2,77	0,11	0,790	0,022	0,03
4	25,4	—	3,66	0,10	0,951	0,014	0,02
5	28,3	—	4,33	0,11	1,066	0,015	0,02
6	35,2	—	6,13	0,11	1,362	0,015	0,03
7	39,5	—	7,44	0,20	1,575	0,025	0,03
8	40,4	—	7,70	0,19	1,620	0,025	0,03
9	45,0	—	9,08	0,16	1,843	0,021	0,03
10	47,5	—	10,13	0,12	2,024	0,017	0,02
11	52,4	—	11,84	0,15	2,378	0,021	0,04
12	54,2	—	12,30	0,29	2,520	0,040	0,05
13	60,0	—	13,13	0,39	2,818	0,051	0,08
Het. Geb.	—	—	6,15	0,52	1,365	0,080	0,07

Integration, teils durch die Benutzung der von uns nicht gemessenen Daten für zinkreiche Legierungen bedingt ist.

Die aus Gl. (2) berechneten Werte der freien Energie der Verdünnung sind für sechs Temperaturen zwischen 320 und 420°C in Abb. 4 mit Angabe der Fehlergrenzen dargestellt.

Abb. 5 zeigt die chemischen Potentiale für 380°C, zusammen mit den Kurven für die ideale Lösung. Man bemerkt, daß das System Al—Zn eine starke positive Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz zeigt.

Abb. 6 gibt die partiellen molaren Entropien, Abb. 7 die partiellen molaren Enthalpien. In Abb. 7 sind zum Vergleich die  $\Delta h_1$ -Werte von

Tabelle 5. *Thermodynamische Funktionen des Systems Al—Zn bei 380°C*

$x_1$	$x_2$	$\Delta\mu_1$	$\Delta\mu_2$	$\Delta h_1$	$\Delta h_2$	$\Delta s_1$	$\Delta s_2$	$\Delta G_m$	$\Delta H_m$	$\Delta S_m$
		cal/g·Atom				cal/g· Atom·°K		cal/g·Atom		cal/g· Atom·°K
0,4	0,6	365	100	909	666	1,95	1,19	206	763	1,49
0,5	0,5	230	239	754	790	1,52	1,54	234	772	1,53
0,6	0,4	198	273	524	1080	1,11	2,05	228	746	1,49
0,7	0,3	185	307	332	1435	0,79	2,65	222	663	1,35
0,8	0,2	158	385	168	1935	0,50	3,53	203	515	1,11
0,9	0,1	99	722	56	2590	0,234	5,08	161	309	0,72

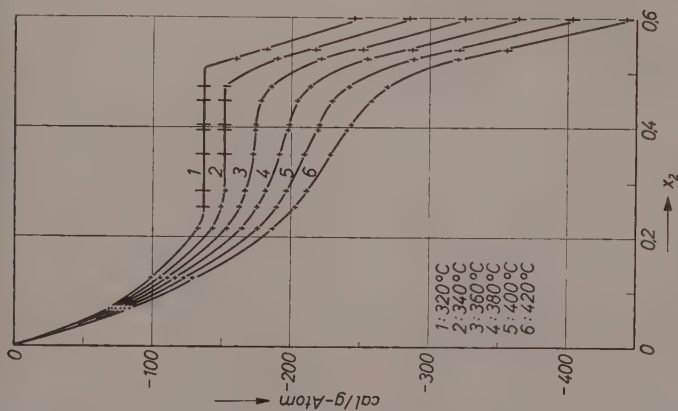


Abb. 4. Freie Energie der Verdünnung  $\Delta\mu_1$  des Systems Aluminium-Zink. (Die senkrechten Striche entsprechen dem mittleren Fehler)

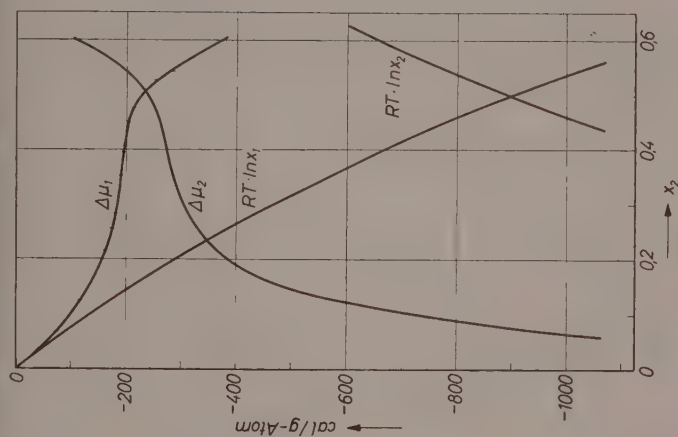


Abb. 5. Chemische Potentiale des Systems  $Al-Zn$  und der idealen Lösung bei 380°C

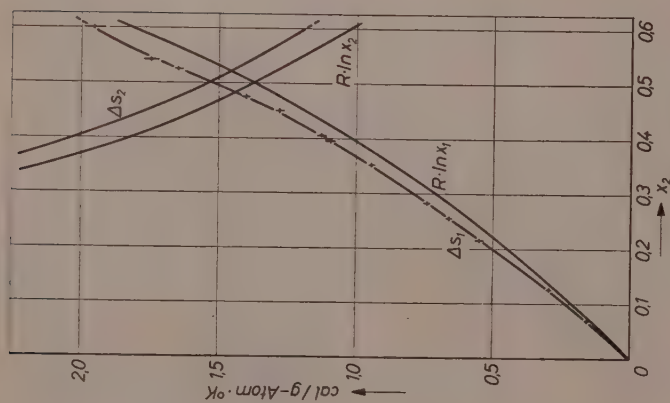


Abb. 6. Partielle molare Entropien des Systems Al-Zn und der idealen Lösung bei 380°C

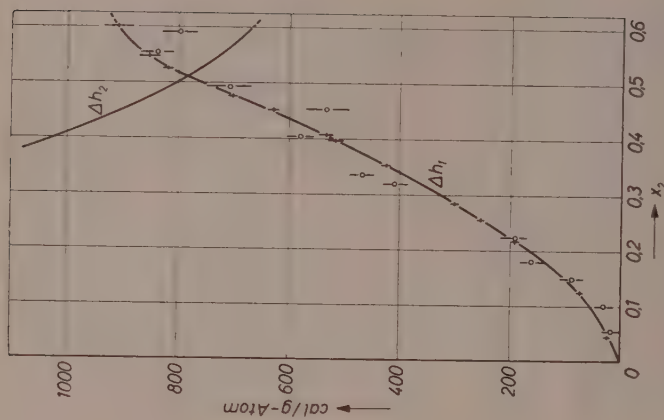


Abb. 7. Partielle molare Enthalpien des Systems Al-Zn bei 380°C. + Eigene Werte; o HILLIARD u. a.<sup>1</sup>



HILLIARD u. a.<sup>1</sup> eingezeichnet. Die größere Genauigkeit unserer Messungen ist daraus unmittelbar zu ersehen.

In Abb. 8 sind schließlich die mittleren molaren Zustandsfunktionen  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  und  $T\Delta S_m$  für 380°C dargestellt.

Die Zahlenwerte der thermodynamischen Funktionen für 380°C im Bereich von 0 bis 60 Atom-% Zink sind in Tab. 5 zusammengestellt. Wir bemerken dazu nochmals, daß exakt definierte Fehlergrenzen nur für  $\Delta\mu_1$ ,  $\Delta h_1$  und  $\Delta s_1$  angegeben werden können. Dieselben ergeben sich unmittelbar aus Tab. 4. Die Genauigkeit der übrigen Werte schätzen wir im Mittel auf  $\pm 5\%$ .

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind als Molvolumina für 360°C und 380°C in Abb. 9 dargestellt. Sie beweisen in Übereinstimmung mit älteren Messungen<sup>6</sup> die Gültigkeit der VÉGARDSchen Regel.

Abb. 10 zeigt den Verlauf des nach Gl. (9) berechneten osmotischen Druckes für 380°C.

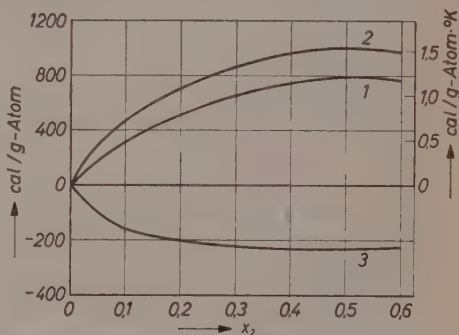


Abb. 8. Mittlere molare Zustandsfunktionen des Systems *Al-Zn* bei 380°C. Kurve 1:  $\Delta H_m$ , Kurve 2:  $T\Delta S_m$  (die rechte Ordinatenenteilung entspricht der Auftragung von  $\Delta S_m$ ), Kurve 3:  $\Delta G_m$  (die negative Ordinate ist der Deutlichkeit halber im doppelten Maßstab gezeichnet.)

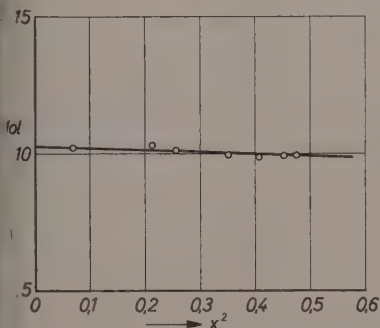


Abb. 9. Molvolumina des Systems *Al-Zn* bei 380°C

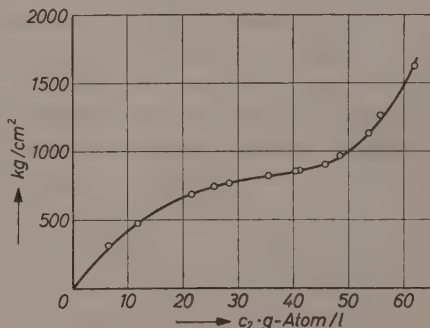


Abb. 10. Osmotischer Druck des Systems *Al-Zn* bei 380°C

<sup>6</sup> E. PETZEL und H. SCHNEIDER, Z. Metallkunde 32 (1940) 425.

#### 4. Diskussion

Die in Abschnitt 3 zusammengestellten Ergebnisse stimmen in den wesentlichen charakteristischen Zügen mit denen von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> überein. Im einzelnen ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede, die auch über die in der letzteren Arbeit angegebenen Fehlergrenzen hinausgehen. Die wichtigsten derselben sind die folgenden:

a) Im Bereich von 40 bis 60 Atom-% Zn ist nach unseren Messungen der Verlauf von  $\Delta\mu_1$  viel weniger steil als bei HILLIARD u. a.<sup>1</sup>. Der Unterschied in  $\Delta\mu_1$  beträgt bei  $x_2 = 0,4$  6%, bei  $x_2 = 0,6$  dagegen etwa 18% unserer Werte.

b) Von 0 bis 40 Atom-% Zink liegen unsere  $\Delta h_1$ -Werte durchweg (bei  $x_2 = 0,3$  um fast 17%) niedriger als die HILLIARDSchen, während bei  $x_2 = 0,6$  unser Wert um etwa 8% höher ist.

c) Der Zusatzterm der Verdünnungsentropie liegt bei HILLIARD u. a.<sup>1</sup> (wie die Autoren selbst betonen) hart an der experimentellen Fehlergrenze. Unsere Werte für  $\Delta s_1^E$  liegen nicht nur völlig außerhalb unserer Fehlergrenze, sondern sie sind auch erheblich größer als die der amerikanischen Autoren. Für  $x_2 = 0,6$  überschreitet unser  $\Delta s_1^E$ -Wert den HILLIARDSchen\* um fast 75% des letzteren. Den von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> angegebenen unregelmäßigen Verlauf der  $\Delta s_1$ -Kurve zwischen  $x_2 = 0,3$  und  $x_2 = 0,5$  konnten wir nicht bestätigen.

Bei der Betrachtung der Daten fällt auf, daß die Verdünnungsentropie bei mittleren Konzentrationen den Idealwert nur um etwa 10% überschreitet (Abb. 6) und somit die erhebliche positive Abweichung vom RAOULTSchen Gesetz im wesentlichen durch die Verdünnungswärme bedingt ist. Entsprechend zeigt Abb. 8, daß  $\Delta G_m$  im wesentlichen die Differenz von  $\Delta H_m$  und  $T\Delta S_m^{id}$  ist, während der Zusatzterm  $T\Delta S_m^E$  nur eine kleine Korrektur darstellt. Der Zusatzterm  $\Delta G_m^E$  ist somit positiv und von der gleichen Größenordnung wie  $\Delta H_m$ . Analoge Verhältnisse werden gelegentlich auch bei flüssigen Gemischen von organischen Nichtelektrolyten gefunden (z. B. bei dem System Benzol-Tetrachlorkohlenstoff<sup>7</sup>) obschon hier in der Regel  $\Delta G_m^E$ ,  $\Delta H$  und  $T\Delta S_m^E$  von der gleichen Größenordnung sind<sup>8</sup>. Sie sind also keinesfalls für den festen Zustand oder Metalle typisch.

\* Es ist der Wert der geglätteten Kurve gemeint. Der experimentelle Wert liegt noch niedriger.

<sup>7</sup> G. SCATCHARD, S. E. WOOD und J. M. MOCHEL, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 712.

<sup>8</sup> R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Berlin 1956.

Unter den festen Legierungen<sup>9</sup> findet man ähnliche Eigenschaften bei  $Cu-Au$  (oberhalb der Umwandlungspunkte) und, in geringerem Ausmaß, bei  $Ag-Zn$  ( $\alpha$ -Phase). Diese beiden Systeme sind jedoch exotherm. Unter den nicht sehr zahlreichen endothermen Systemen, für die thermodynamische Daten vorliegen, zeigt  $Au-Ni$ <sup>4</sup> eine wesentlich höhere Mischungsentropie. Hier ist für  $x = 0,5$  bei  $900^\circ$   $\Delta S_m^E \approx \Delta S_m^{id}$ .

Es ergibt sich aus dieser Übersicht, daß das beschriebene Verhalten (wie von vornherein zu erwarten) auf sehr verschiedene Weisen zustande kommen und nur für den Einzelfall unter Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften des Systems diskutiert werden kann. Dagegen scheint der Form der Entmischungskurve eine allgemeinere Gesetzmäßigkeit zugrunde zu liegen, auf die wir bereits an anderer Stelle<sup>10</sup> hingewiesen haben.

### 5. Vergleich mit dem Gittermodell

Schon HILLIARD u. a.<sup>1</sup> haben in ihrer Arbeit die Frage diskutiert, ob die thermodynamischen Eigenschaften des Systems  $Al-Zn$  durch das bekannte Gittermodell einer festen Lösung<sup>11</sup> beschrieben werden können. Mit Benutzung der von der quasi-chemischen Näherung gelieferten Formel finden sie für die freie Energie der Verdünnung bis zu einer Konzentration von  $x_2 = 0,4$  befriedigende Übereinstimmung. Bei höheren Konzentrationen treten starke Abweichungen auf, deren mögliche Ursachen von den Autoren diskutiert werden.

Wir halten diese Prüfung der Theorie für unzureichend, weil sie nur eine (noch dazu wenig charakteristische) Funktion in den Vergleich einbezieht und die Entmischungskurve (deren Form sich ebenfalls aus der Theorie berechnen läßt) völlig außer Betracht läßt. Im folgenden soll daher untersucht werden, inwieweit sich unsere Ergebnisse mit Hilfe der Formeln des Gittermodells darstellen lassen.

Die statistische Theorie des Gittermodells ist in einer früheren Arbeit<sup>12</sup> ausführlich behandelt worden, so daß wir auf Einzelheiten hier nicht einzugehen brauchen (vgl. auch<sup>11</sup>). Aus dem Phasendiagramm Abb. 1 ergibt sich, daß eine Anwendung des Gittermodells

<sup>9</sup> O. KUBASCHEWSKI und J. A. CATTERAL, *Thermochemical Data of Alloys*, London 1956.

<sup>10</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **62** (1958) 1075.

<sup>11</sup> A. MÜNSTER, *Statistische Thermodynamik*, Berlin 1956.

<sup>12</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **7** (1956) 267.

nur sinnvoll ist zwischen  $300^{\circ}$  und  $400^{\circ}\text{C}$  in dem Konzentrationsbereich von 0 bis 50 Atom-% Zink. Von den speziellen Voraussetzungen des Gittermodells sind die Gültigkeit der KOPP-NEUMANNschen und der VÉGARDSchen Regel (Additivität der Molwärmern und Molvolumina) bei  $\text{Al-Zn}$  gut erfüllt\*. Das gleiche gilt für die weitere Voraussetzung, daß die Atomradien um höchstens 26% voneinander abweichen<sup>11</sup>. Insofern sind die Bedingungen für einen Vergleich hier besonders günstig. Da wir für den Zusatzterm der freien Energie der Verdünnung in einer für unsere Zwecke ausreichenden Näherung schreiben können<sup>11</sup>

$$\Delta\mu_1^E = -\frac{z}{2} w x_2^2 + 3 \frac{w^2}{RT} x_2^2 (1 - 4 x_2 + 3 x_2^2) \quad (10)$$

( $z$  = Koordinationsszahl,  $w$  = Wechselwirkungsparameter), ist es zweckmäßig,  $\Delta\mu_1^E/x_2^2$  als Funktion von  $(1 - 4 x_2 + 3 x_2^2)$  darzustellen. Für temperaturunabhängiges  $w$  folgt aus Gl. (10) (mit  $z = 12$ )

$$\Delta s_1^E = 3 R \left( \frac{w}{RT} \right)^2 x_2^2 (1 - 4 x_2 + 3 x_2^2). \quad (11)$$

Ferner ist unter der gleichen Voraussetzung

$$\Delta S_m^E = -6 R \left[ 1 - \left( 1 + \frac{w}{RT} \right) e^{-\frac{w}{RT}} \right] x_1^2 x_2^2. \quad (12)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich bereits wesentliche Aussagen über die Anwendbarkeit des Gittermodells. Aus (12) folgt, daß (unabhängig von dem Vorzeichen der Größe  $w$ )  $\Delta S_m^E < 0$  sein muß. Aus (11) ergibt sich, daß für  $x_2 = 1/3$   $\Delta s_1^E = 0$  wird. Beide Folgerungen sind völlig unvereinbar mit den experimentellen Ergebnissen für das System  $\text{Al-Zn}$ . Man muß daher schließen, daß das Gittermodell in seiner ursprünglichen Form (temperaturunabhängiger Parameter  $w$ ) hier grundsätzlich nicht anwendbar ist. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Diskussion der Entmischungskurve<sup>2</sup>. Es liegt nahe, die Theorie dadurch zu verfeinern, daß man  $w$  als Temperaturfunktion einführt. Eine solche Annahme ist theoretisch gut begründet<sup>11</sup> und mit dem Formalismus der Theorie konsistent. Über die Form der Funktion  $w(T)$  macht dagegen die Theorie naturgemäß keine Aussage.

\* Die Angabe über die Gültigkeit der KOPP-NEUMANNschen Regel ist der Arbeit von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> entnommen worden, die keine Literaturstelle dafür anführen.



Bei der Diskussion der Entmischungskurve<sup>2</sup> haben wir für  $w$  den Ansatz

$$w = w_k \left[ 1 + \alpha \left( 1 - \frac{T}{T_k} \right) \right] \quad (13)$$

gemacht, wo  $w_k$  der Wert von  $w$  bei der kritischen Temperatur der Entmischung  $T_k$  ist. Man kann diesen Ansatz als den Beginn einer TAYLOR-Entwicklung auffassen. Das Abbrechen mit dem linearen Glied wird insbesondere durch die experimentell gefundene Temperaturunabhängigkeit von  $\Delta h_1$  gerechtfertigt. Nach Gl. (10) ist

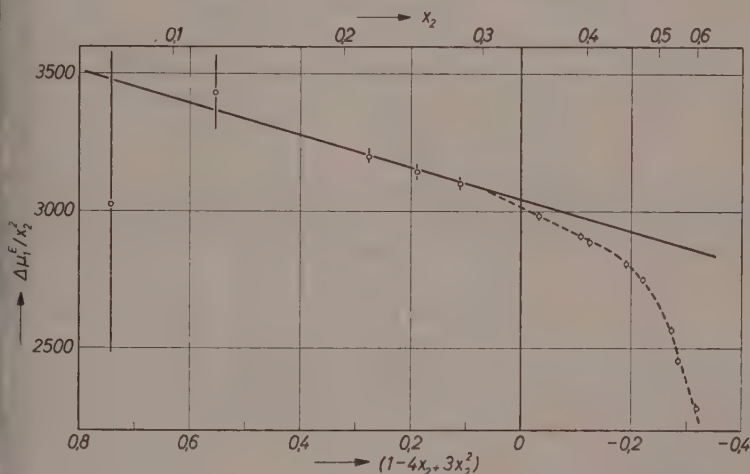


Abb. 11. Zusatzterm der freien Energie der Verdünnung des Systems *Al-Zn* bei 400°C. ○ experimentelle Werte; ausgezogene Gerade: Aus der Theorie des Gittermodells berechnet; --- geglättete experimentelle Kurve

dieselbe für den bei niedrigeren Konzentrationen entscheidenden ersten Term nur zu erreichen, wenn  $w$  temperaturunabhängig oder eine lineare Temperaturfunktion ist. Mit Gl. (13) läßt sich, wie früher gezeigt<sup>2</sup>, die Entmischungskurve über den betrachteten Temperaturbereich (d. h. zwischen 300° und 351,5°C) auch quantitativ in einigermaßen guter Übereinstimmung mit der Erfahrung darstellen. Wir haben daher Gl. (13) auch zur Berechnung der thermodynamischen Funktionen benutzt, obschon die Bezugnahme auf die kritische Temperatur hier etwas willkürlich erscheinen mag. Dies dürfte jedoch bedeutungslos sein, da durch das Problem die Wahl einer bestimmten

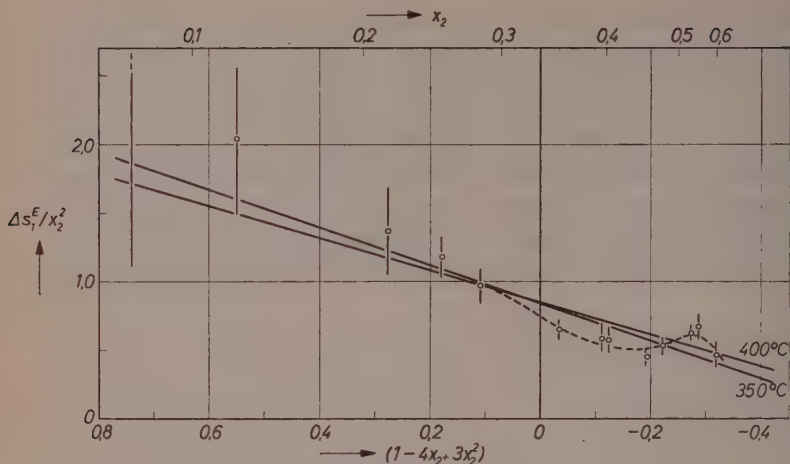


Abb. 12. Zusatzterm der Verdünnungsentropie des Systems Al—Zn.  $\circ$  experimentelle Werte; ausgezogene Gerade: Aus der Theorie des Gittermodells berechnet; --- geglättete experimentelle Kurve

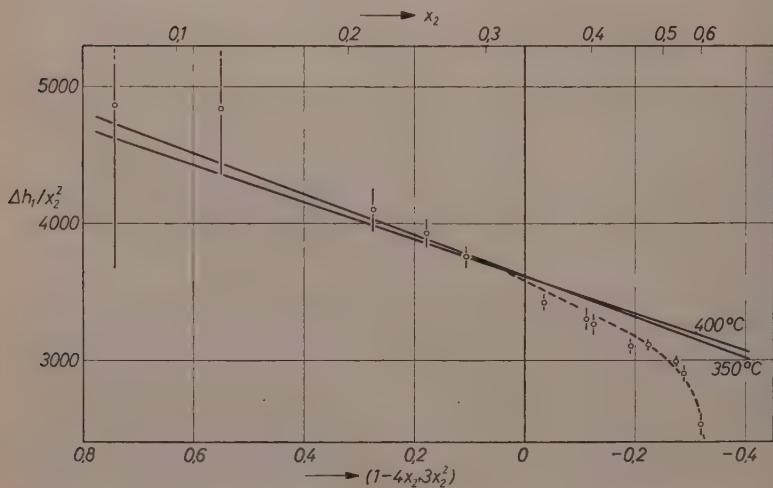


Abb. 13. Verdünnungswärme des Systems Al—Zn.  $\circ$  experimentelle Werte; ausgezogene Gerade: Aus der Theorie des Gittermodells berechnet; --- geglättete experimentelle Kurve

Bezugstemperatur nicht vorgegeben ist. Andererseits erschien es uns wichtig, die Ergebnisse mit den früheren Resultaten zu vergleichen und damit die innere Konsistenz einer solchen Interpretation zu prüfen.

Die in Gl. (13) auftretenden Parameter wurden unabhängig von der früheren Untersuchung durch Anpassung an die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit bestimmt.

Es ergab sich

$$w_k = -514 \text{ cal/mol}, \quad \alpha = 0,17. \quad (14)$$

Da die etwas umständlichen Formeln für die thermodynamischen Funktionen kein besonderes Interesse bieten, verzichten wir auf die Wiedergabe und zeigen sofort den Vergleich der Ergebnisse mit den experimentellen Daten. In Abb. 11 ist der Zusatzterm der freien Energie der Verdünnung, in Abb. 12 der Zusatzterm der Verdünnungsentropie, in Abb. 13 die Verdünnungswärme, alle für  $400^\circ\text{C}$ , dargestellt. In Abb. 12 und 13 sind außerdem die berechneten Kurven für  $350^\circ\text{C}$  eingezeichnet.

Abb. 14 zeigt den Zusatzterm der mittleren molaren Entropie. In diesem Falle ist auch die Kurve für temperaturunabhängiges  $w$  mit eingezeichnet.

Man erkennt aus den Abbildungen, daß durch den Ansatz (13) qualitativ eine außerordentliche Verbesserung erreicht wird und die vorher erwähnten prinzipiellen Schwierigkeiten jetzt beseitigt sind.

Die berechnete Temperaturabhängigkeit der Verdünnungsentropie und Verdünnungswärme liegt, wie es auch gefunden wurde, innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Dagegen läßt sich quantitative Übereinstimmung für die partiellen molaren Größen nur bis zu einer

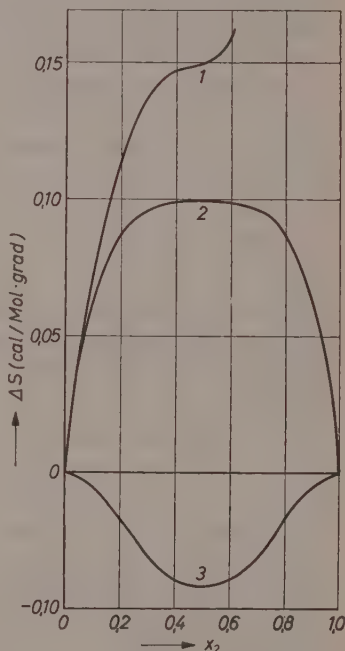


Abb. 14. Zusatzterm der molaren Mischungsentropie bei  $380^\circ\text{C}$ . Kurve 1: Experimentelle Werte für  $Al-Zn$ ; Kurve 2: Gittermodell mit temperaturabhängigem  $w$ , Kurve 3: Gittermodell mit temperaturunabhängigem  $w$  (streng reguläre Lösung)

Konzentration von  $x_2 = 0,3$  erreichen\*. Bemerkenswert ist der in dieser Darstellung zutage tretende Verlauf der Verdünnungsentropie für  $x_2 > 0,3$ . Für die molare Mischungsentropie sind die Verhältnisse noch wesentlich ungünstiger. Bei  $x_2 = 0,3$  liegen die experimentellen Werte bereits um mehr als 40% über den theoretischen, und beide Funktionen zeigen einen völlig verschiedenen Verlauf. Die experimentellen  $\Delta S_m^E$ -Werte sind allerdings mit einem sehr erheblichen relativen Fehler (etwa  $\pm 50\%$ ) behaftet; im Hinblick auf den Verlauf von  $\Delta s_1$  (Abb. 12) ist jedoch an der Realität der Diskrepanz kaum zu zweifeln.

Es sind nun noch die Werte der Parameter zu diskutieren. Die von MÜNSTER und SAGEL<sup>2</sup> für die Darstellung der Entmischungskurve benutzten Werte sind

$$w_k = -512 \text{ cal/mol}, \quad \alpha = 0,75. \quad (15)**$$

Dabei ist  $w_k$  nach Gl. (13) aus dem von HILLIARD u. a.<sup>1</sup> für 380°C angegebenen  $w$  berechnet worden. Dieser Wert stimmt praktisch mit dem der Gl. (14) überein. Der für die Anwendbarkeit der Theorie entscheidende Parameter  $\alpha$  hat gegenüber Gl. (14) einen etwa viermal größeren Wert, aber das gleiche Vorzeichen. Es mag dahingestellt bleiben, ob der Unterschied allgemein auf das quantitative Versagen der Theorie in diesem Konzentrationsgebiet oder speziell auf die leicht unsymmetrische Lage der Mischungslücke bei Al—Zn zurückzuführen ist, obschon wir die erste Annahme für wahrscheinlicher halten. Die Tatsache, daß in beiden Fällen gleiches Vorzeichen und gleiche Größenordnung für  $\alpha$  gefunden wurden, zeigt, daß wesentliche Züge der experimentellen Ergebnisse noch durch das Gittermodell wiedergegeben werden, soweit es sich um die chemischen Potentiale handelt. Dagegen läßt sich der Verlauf der mittleren und partiellen Entropie nicht einmal qualitativ erklären.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die thermodynamischen Eigenschaften einer binären Legierung selbst unter günstigen

\* Man kann die freie Energie der Verdünnung auch bis  $x_2 = 0,4$  an eine Gerade anpassen, doch wird dadurch die Übereinstimmung bei den übrigen Zustandsfunktionen verschlechtert.

\*\* In einer kürzlich erschienenen Arbeit [A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 1075] ist versehentlich für  $\alpha$  ein falsches Vorzeichen angegeben worden. Die dort gezogenen Schlußfolgerungen werden dadurch nicht berührt.

Voraussetzungen und bei Annahme eines temperaturabhängigen Wechselwirkungsparameters nur bis zu mäßigen Konzentrationen quantitativ durch das Gittermodell dargestellt werden können. Für die chemischen Potentiale reicht die qualitative Übereinstimmung weiter, während für die mittlere und partielle Entropie die Theorie dann völlig versagt. Da bei  $Al-Zn$  die übrigen Voraussetzungen des Gittermodells gut erfüllt sind, muß dieses Versagen wohl auf die Annahme von Zentralkräften kurzer Reichweite, deren Potential in Paaren additiv ist, zurückgeführt werden. Eine solche Annahme erscheint für metallische Systeme schon vom theoretischen Standpunkt fragwürdig. Sie kann durch die vorstehende Untersuchung als experimentell widerlegt gelten.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Metallgesellschaft AG., Frankfurt (Main), durchgeführt. Dem Metall-Laboratorium der genannten Firma danken wir für die Überlassung von Apparaten, für die Herstellung der Proben und die Durchführung der Dichtemessungen. Insbesondere danken wir der Firma für das dem einen von uns (H. C.) gewährte Stipendium. Herrn Prof. REPPE (Ludwigshafen) danken wir für die Überlassung des  $AlCl_3$ .



## Über Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von Kupfer

Von

J. MIKULSKI, S. MROWEC, I. STRONSKI und T. WERBER

Institut für Bergbau-Chemie, Berg- und Hütten-Akademie, Krakau  
Institut für Kernphysik der Polnischen Akademie der Wissenschaften, Krakau

(Eingegangen am 12. 5. 59)

Das Problem der Diffusion einzelner Reagenten durch die Zunderschicht ist das Hauptproblem aller Untersuchungen, welche es bezwecken den, Mechanismus der Oxydation der Metalle zu erforschen. Vom theoretischen Standpunkt aus ist es möglich, auf Grund der Kenntnisse der Struktur und der Zusammensetzung des Zunders vor auszusehen, welcher von den Reagenten (das Metall oder der Oxydator) durch die Zunderschicht während des Oxydationsprozesses hindurchdiffundiert wird<sup>1</sup>. Die experimentellen Untersuchungen, welche es erlauben unmittelbar festzustellen, welcher von den Reagenten durch die Zunderschicht während ihres Wachstums diffundiert, basierten bis jetzt auf der Markenmethode<sup>2</sup>. Durch die letztens beschriebene und auf der Anwendung der radioaktiven Isotope basierende Methode<sup>3</sup> wird die Möglichkeit geschaffen, auf unbestreitbare Weise festzustellen, ob im Prozeß der Zunderbildung die kernwärts gerichtete Diffusion des Oxydators auftritt.

Vorliegende Arbeit hatte es zum Zweck, unter Anwendung dieser Methode festzustellen, ob während der Schwefelung von Kupfer die

<sup>1</sup> C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. A **21** (1933) 25; **32** (1936) 447.

<sup>2</sup> L. B. J. PFEIL, Iron Steel Inst. **119** (1929) 501; **131** (1931) 237. a) L. CZERSKI, Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum] **17** (1937) 436; b) Archiwum Gór.-Hut. PAN **2** (1954) 3. L. CZERSKI, S. MROWEC und T. WERBER, Archiwum Hutn. PAN **3** (1958) 37.

<sup>3</sup> H. PFEIFFER und B. ILSCHNER, 2. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 424.

kernwärts gerichtete Diffusion des Schwefels auftritt. Es wurde nämlich festgestellt, daß im Prozeß der Schwefelung von Kupfer zweischichtiger Zunder entsteht und die Markenversuche zeigen darauf hin, daß die innere mit dem Metall grenzende poröse Schicht infolge der kernwärts gerichteten Diffusion des Schwefels gebildet wird<sup>4</sup>. Vom theoretischen Standpunkt dagegen mußte der Zunder ausschließlich infolge der nach außen gerichtete Diffusion des Metalls entstehen.

Der Schwefelungsprozeß des Kupfers (99,999% Cu) wurde im flüssigen Schwefel bei 444 °C untersucht. Kupferplatten 4,0 · 3,0 · 0,5 cm wurden in nichtradioaktiven Schwefel eingetaucht und solange der Einwirkung des Schwefels ausgesetzt, bis auf der Metalloberfläche eine Zunderschicht entstand, die stark genug war, um die vom <sup>35</sup>S ausgesandte *B*-Strahlung vollständig zu absorbieren. Die Untersuchungen haben bewiesen, daß eine  $4 \cdot 10^{-2}$  cm starke Zunderschicht vollständige Absorption dieser Strahlung sicherstellt (mit einem Sicherheitsvorrat von ungefähr 50%). Im Zusammenhang damit wurde die Vorschwefelung im nichtaktiven Medium während 3 bis 5 Minuten geführt (die Stärke der Zunderschicht betrug dabei  $5,5 \cdot 10^{-2}$  bis  $10 \cdot 10^{-2}$  cm). Dann wurde in die Reaktionskammer eine aus aktivem Schwefel gepreßte Pastille eingeführt. Die Reaktion wurde unter denselben Bedingungen fortgesetzt, bis eine Zunderschicht entstand, deren Stärke diejenige der während der Vorschwefelung im nichtaktiven Schwefel gebildeten Schicht einige Male überstieg. Nach der Reaktion wurde die Zunderschicht vom Rest des nichtoxydierten Metalls abgezogen (entfernt) und ihre Aktivität von beiden Seiten gemessen (Genauigkeit der Messungen  $\pm 3\%$ ). Die Ergebnisse der Untersuchungen für einige gewählte Schwefelungsperioden sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Wie aus den angeführten Daten ersichtlich ist, zeigt die innere Zunderschicht, welche auf den während 4 bis 5 Minuten vorgeschwefelten Präparaten entstanden ist — trotz Erwartungen — überhaupt keine Aktivität. Nur im Falle der während 3 Minuten vorgeschwefelten Präparate ist eine geringe Aktivität der inneren Seite des Zunders festzustellen.

Es ist gefunden worden, daß die innere poröse Zunderschicht ungefähr 25% der gesamten Zundermasse bildet. Deshalb ist die Bildung dieser Schicht infolge der kernwärts gerichteten Diffusion des Schwefels nicht wahrscheinlich. Es ist anzunehmen, daß die innere Zunderschicht gegebenenfalls als Resultat des Abbaus der kompakten Außenschicht

<sup>4</sup> L. CZERSKI, und S. PATZAU, Archiwum Górn.-Hut. 2 (1954) 353.

Tafel 1

Nr.	$t_1$	$t_2$	$l_2/l_1$	$A_1$	$A_2$
1	5	35	1,9	2522	0
2	5	60	2,8	3024	0
3	4	60	3,5	1799	50
4	3	60	6,0	2087	144

$t_1$  = Dauer der Vorschwefelung (Min).

$t_2$  = Dauer der Schwefelung in aktiven Schwefel (Min).

$l_1$  = Stärke der Zunderschicht, welche während der Vorschwefelung gebildet wurde.

$l_2$  = Stärke der Zunderschicht, welche während der Schwefelung in aktiven Schwefel gebildet wurde.

$A_1$  = Aktivität (Imp./min) der Zunderoberfläche, welche während der Schwefelung im unmittelbaren Kontakt mit dem Schwefel stand.

$A_2$  = Aktivität (Imp./min) der Zunderoberfläche, welche während der Schwefelung im unmittelbaren Kontakt mit dem Metall stand.

entsteht. Was das Ergebnis 4 (Tab. 1) anbetrifft, ist die Masse der nach 63 Minuten der Schwefelung gebildeten Innenschicht größer als die Masse des gesamten Zunders, welcher während der 3 Minuten lang dauernden Schwefelung im nichtradioaktiven Medium entstanden ist. Infolgedessen mußte der Abbauprozess auch diesen Teil des Zunders umfassen, welcher  $^{35}\text{S}$  enthielt. Dies erklärt die geringe Radioaktivität der Innenschicht, welche in gegebenem Falle festgestellt worden ist.

Die erhaltenen Resultate zeigen auf die Möglichkeit hin, daß mehrschichtiger Zunder von einheitlicher Zusammensetzung entstehen kann, ohne daß dabei die kernwärts gerichtete Diffusion des Oxydators aufträte. Die Markenversuche liefern in diesen Fällen nur den Beweis, daß die einzelnen Schichten nach verschiedenen Mechanismen gebildet werden, lassen aber die Frage unbeantwortet, wie groß ist der Anteil der Diffusion verschiedener Reagenten durch die Zunderschicht in ihrem Entstehungsprozeß.

## Flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd

Von

K. HEDDEN, H. H. KOPPER und V. SCHULZE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

Mit 23 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. 3. 59)

An einer Reihe strukturell sehr verschiedener Kohlen (Aktivkohle, Ruß, Spektralkohle und Graphit) wurde die Geschwindigkeit der  $CO_2$ -Vergasung gemessen und ihre Beeinflussung durch gas- bzw. dampfförmige Zusätze zum Vergasungsmittel untersucht. Die Struktur der verwendeten Kohlen wurde röntgenographisch bestimmt und daraus der Grad der Graphitierung ermittelt. Als Zusätze, sogenannte Inhibitoren, wurden Halogene, Halogenverbindungen und Phosphor verwendet. Ihre Wirkung läßt sich in zwei Effekte aufteilen. Erstens handelt es sich um einen reversiblen Einfluß, der die Umsetzung während sowie kurz nach der Zugabe des Inhibitors katalysiert und der nur wenig von der Kohlenstoffart abhängt. Zweitens wird ein irreversibler Effekt beobachtet, der meist eine andauernde Hemmung der Reaktion zur Folge hat, aber nur bei verhältnismäßig stark graphitierten Kohlen auftritt, insbesondere also bei Graphit sowie bei aschehaltigen Kohlen.

Der reversible Einfluß wird an Hand eines Reaktionsmechanismus gedeutet, der die elektronische Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffgitter und an der Oberfläche chemisorbierten Reaktionsteilnehmern berücksichtigt. Danach sollte die Umsetzung durch chemisorbierte Elektronendonatoren gehemmt und durch Akzeptoren in nicht zu hoher Konzentration beschleunigt werden. Bei der irreversiblen Hemmung aschehaltigen Kohlenstoffs werden katalytisch wirkende anorganische Verunreinigungen durch die Halogene verflüchtigt. Außerdem scheint ein weiterer Einfluß vorhanden zu sein, demzufolge die Boudouard-Reaktion an grob kristallinem, graphitischem Kohlenstoff durch einmalige Zugabe von Halogenen oder Halogenverbindungen irreversibel gehemmt wird.

### Einleitung

In den letzten 30 Jahren wurde eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt mit dem Ziel, den Einfluß von geringen Mengen gasförmiger Zusätze, sogenannter „Inhibitoren“, auf die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs aufzuklären. Diese



Arbeiten beschäftigen sich in der Hauptsache mit der hemmenden Wirkung von Halogenen und Halogenverbindungen auf die Kohleverbrennung mit Sauerstoff<sup>1-14</sup>, speziell mit der Hemmung der homogenen  $CO$ -Nachverbrennung. In neuerer Zeit ist daneben die Einwirkung von Inhibitoren auf die heterogene BOUDOUARD-Reaktion  $CO_2 + C \rightarrow 2 CO$  mehr in den Vordergrund getreten.

Die Wirkung solcher Inhibitoren auf die homogene  $CO$ -Nachverbrennung  $2 CO + O_2 \rightarrow 2 CO_2$  wurde besonders eingehend von ARTHUR und Mitarbeitern<sup>5-10</sup> untersucht, da sich durch Ausschalten dieser Reaktion eine Möglichkeit bietet, das durch die heterogene Primärreaktion an der Kohleoberfläche gebildete  $CO$  direkt zu erfassen. In gleicher Weise sind BRIDGER und APPLETON<sup>11,12</sup> sowie MERTENS<sup>13</sup> und BAETKE<sup>14</sup> bei der Aufklärung der Primärreaktion der Kohleverbrennung vorgegangen. Nach den Messungen von ARTHUR sowie BRIDGER und APPLETON erwiesen sich Chlor und die Chlorverbindungen  $CCl_4$ ,  $PCl_3$ ,  $CHCl_3$  und vor allem  $POCl_3$  als besonders wirksam. ARTHUR und BOWRING<sup>7</sup> nehmen an, daß die Halogenverbindungen  $H_2O$  sowie  $H$ -Atome und  $OH$ -Radikale einfangen und so den Kettenmechanismus unterdrücken.

Neben dieser Behinderung der homogenen  $CO$ -Nachverbrennung wirken die Inhibitoren jedoch auch auf die heterogenen Reaktionen an der Kohleoberfläche ein. ARTHUR<sup>10</sup> stellte qualitativ einen hemmenden Einfluß auf die Verbrennungsreaktion fest, und BRIDGER und APPLETON<sup>12</sup> konnten zeigen, daß bei Zugabe von  $CCl_4$  auch die Bou-

<sup>1</sup> C. DUFRAISSE und R. HORCLOIS, *Nature* [Paris] (1930) 401.

<sup>2</sup> C. DUFRAISSE und R. HORCLOIS, *C. R. Acad. Sci.* [Paris] **192** (1931) 564.

<sup>3</sup> C. DUFRAISSE und R. VIELLEFOSSE, *C. R. Acad. Sci.* [Paris] **194** (1932) 2068.

<sup>4</sup> G. HADMAN, H. W. THOMPSON und C. N. HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **137** (1932) 87.

<sup>5</sup> J. R. ARTHUR, *Nature* [London] **157** (1946) 732.

<sup>6</sup> J. R. ARTHUR, D. H. BANGHAM und M. W. THRING, *J. Soc. chem. Ind.* **68** (1949) 1.

<sup>7</sup> J. R. ARTHUR und J. R. BOWRING, *J. Chem. Soc. [London]* S 1 (1949) 1.

<sup>8</sup> J. R. ARTHUR und D. H. BANGHAM, *J. Chim. physique* **47** (1950) 595.

<sup>9</sup> J. R. ARTHUR und J. R. BOWRING, *Ind. Engng. Chem.* **43** (1951) 528.

<sup>10</sup> J. R. ARTHUR, *Trans. Faraday Soc.* **47** (1951) 164.

<sup>11</sup> G. W. BRIDGER, *Nature* [London] **158** (1946) 236.

<sup>12</sup> G. W. BRIDGER und H. APPLETON, *J. Soc. chem. Ind.* **67** (1948) 445.

<sup>13</sup> E. MERTENS, *J. Chim. physique* **47** (1950) 353.

<sup>14</sup> F. W. BAETKE, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **55** (1951) 655.

BOUDOUARD-Reaktion gehemmt wurde. Um diese Effekte zu erklären, wurden von ARTHUR und BANGHAM<sup>8</sup> für die Verbrennung und von BEHRENS<sup>15</sup> für die BOUDOUARD-Reaktion ebenfalls Radikalketten-Mechanismen vorgeschlagen, deren Kettenträger  $H$  und  $OH$  durch die Inhibitoren weggefangen werden sollen.

Durch Verbrennungsversuche an Spektralkohle<sup>16-18</sup> wurde bereits gezeigt, daß Feuchtigkeit wohl die homogene  $CO$ -Nachverbrennung fördert, nicht aber die heterogene Reaktion des Sauerstoffs mit der Kohleoberfläche. Es erscheint daher unwahrscheinlich, daß die Primärreaktion über den von ARTHUR vorgeschlagenen Radikalmechanismus abläuft. Untersuchungen über die Einwirkung von geringen Mengen  $POCl_3$  und  $Cl_2$  auf die BOUDOUARD-Reaktion ergaben ferner, daß Inhibitoren nicht nur hemmend, sondern auch beschleunigend auf die Vergasungsreaktion einwirken können\*. Auch in diesem Fall dürfte also die Annahme, daß die Inhibitoren Radikalketten abbrechen, nicht zutreffen. Vielmehr deuten die bisherigen Ergebnisse<sup>16-19</sup> darauf hin, daß die Inhibitoren die Reaktionsfähigkeit des Kohlenstoffs selbst in positivem oder negativem Sinne beeinflussen.

Allerdings ist man bisher noch nicht zu einer befriedigenden Vorstellung über den Reaktionsmechanismus der BOUDOUARD-Reaktion unter dem Einfluß solcher Inhibitoren gelangt. Die unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Autoren dürften dabei zum Teil auf die Verschiedenartigkeit der verwendeten Kohleproben bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer Struktur zurückzuführen sein.

\* Die zunächst unerwartete, aber häufig auftretende Beschleunigung der BOUDOUARD-Reaktion durch die sogenannten „Inhibitoren“ ließe es an sich angebracht erscheinen, den allgemeineren Begriff „Katalysator“ zu verwenden und von einer positiven bzw. negativen Katalyse zu sprechen. Doch möge dieser Begriff, um Verwechslungen zu vermeiden, zunächst auf die mineralischen Aschebestandteile der Kohle beschränkt bleiben, welche die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen ebenfalls katalytisch beeinflussen.

<sup>15</sup> H. BEHRENS, *Chemie-Ing.-Techn.* **24** (1952) 349.

<sup>16</sup> E. WICKE, V. Symposium on Combustion, Pittsburgh 1954, Reinhold Publishing Corp., New York 1955, dort S. 245.

<sup>17</sup> K. HEDDEN, Dissertation Göttingen 1954.

<sup>18</sup> K. HEDDEN, Congrès de Chimie Industrielle, Brüssel 1954, C. R. Teil II, dort S. 68.

<sup>19</sup> H. H. KOPPER, Diplomarbeit Hamburg 1955.

Auf Grund neu erhaltener Meßergebnisse<sup>20,21</sup> soll in dieser Abhandlung über den Einfluß einer Reihe von Halogenen, Halogenverbindungen und von Phosphor auf die Reaktionsgeschwindigkeit der BOUDOUARD-Reaktion an Kohlen sehr verschiedener Struktur berichtet und versucht werden, den Mechanismus der katalytischen Einwirkung von Inhibitoren aufzuklären.

### Herkunft und makroskopische Eigenschaften der Kohleproben

Die kinetischen Untersuchungen wurden an einer Aktivkohle, zwei verschiedenen Rußen, mehreren Spektralkohlen und zwei Graphiten durchgeführt. Bei der Auswahl der Kohleproben wurde besonderer Wert gelegt auf möglichst geringe Gehalte an mineralischer Asche und flüchtigen Bestandteilen, um eine Ansammlung störender Fremdstoffe auf der in Reaktion befindlichen Kohleoberfläche zu vermeiden und möglichst weitgehend das Verhalten reinen Kohlenstoffs erfassen zu können. Art, Herkunft, scheinbare Dichte, Porosität und spezifische Oberfläche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die *Aschegehalte* der Spektralkohlen wurden den Reinheitstesten der Lieferfirma entnommen, die Verunreinigungen der übrigen Kohlen durch Veraschung im Sauerstoffstrom bestimmt. Der Aschegehalt aller verwendeten Kohlen lag unter 0,5%. Die Ruße enthielten außerdem noch 0,8 bzw. 2% flüchtige Bestandteile (im wesentlichen  $H_2$  und Kohlenwasserstoffe), die vor den Untersuchungen durch mehrstündiges Ausheizen bei 1200°C in einem schwachen, sauerstofffreien  $N_2$ -Strom entfernt wurden.

Die *scheinbare Dichte*  $\rho_s$  wurde bei den Spektralkohlen und den Graphiten durch Wägen und Ausmessen der Stäbe bzw. Blöcke ermittelt. Die Aktivkohle lag in kleinen Zylindern vor, deren scheinbare Dichte in entsprechender Weise ermittelt wurde. Aus den feinteiligen, lockeren Rußen wurden zunächst Tabletten gepreßt und diese gewogen und ausgemessen; die scheinbare Dichte bezieht sich hier somit auf die Rußpreßlinge. Für die kinetischen Untersuchungen wurden sämtliche Kohleproben später auf eine Korngröße von 0,4 bis 1 mm zerkleinert.

Als *Porosität*  $\alpha$  definiert man:

$$\alpha = \frac{\rho_g - \rho_s}{\rho_g} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_g}$$

<sup>20</sup> H. H. KOPPER, Dissertation Hamburg 1958.

<sup>21</sup> V. SCHULZE, Diplomarbeit Hamburg 1959.

wobei  $\varrho_G$  die Dichte reinen graphitischen Kohlenstoffs ist ( $\varrho_G = 2,25 \text{ g/cm}^3$ ).

Die *spezifischen Oberflächen* der verwendeten Kohleproben wurden aus bei  $0^\circ\text{C}$  aufgenommenen Butanisothermen nach der bekannten Methode von BRUNAUER, EMMET und TELLER (BET) ermittelt. Der Flächenbedarf einer Butanmolekel wurde dabei aus der Dichte des flüssigen Butans bei  $0^\circ\text{C}$  zu  $29,6 \text{ \AA}^2$  angesetzt.

Tabelle 1. *Herkunft und makroskopische Eigenschaften der Kohleproben*

Kohleprobe	Lieferfirma	Aschegehalt [%]	Scheinb. Dichte $\varrho_s[\text{g/cm}^3]$	Porosität $\alpha[\%]$	Spez. Ober- fläche $O[\text{m}^2/\text{g}]$
Aktivkohle Supersorbon	Bayer- Leverkusen	0,14—0,17	0,51	77	$\approx 700$
Acetylenruß P 1250.	Lehmann und Voss & Co. Hamburg 36	$< 0,1$ fl. B.: 0,8	0,35	85 <sup>1</sup>	54,5
inakt. Gasruß Luv 36.		0,3—0,5 fl. B.: 2	0,83	63	10,5
RW II, 1	spektralreine Elektroden- Kohlen der Ringsdorff- Werke Mehlem/Rhein	0,0005	1,49	34	2,4
RW II, 2		0,0005	1,54	32	2,4
RW III, 4		$< 0,008$	1,55	31	1,2
RW I, fein		0,0001	1,58	30	1,2
RW III, 3		$< 0,008$	1,76	22	0,4
RW I, grob		0,0001	1,72	24	0,6
RW III, 2		$< 0,008$	1,66	26	1,4
Graphit I	(unbekannt)	$< 0,2$	1,98	12	6,9
natürlicher Graphit II	Graphitwerk Kropfmühl AG bei Passau	0,05*	2,09	7	3,5

\*Ascheanalyse: 50%  $\text{SiO}_2$ , 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 7%  $\text{MgO}$ .

### Zur Struktur des Kohlenstoffs

Die verschiedenen Formen des Kohlenstoffs sind in den letzten Jahren durch eine Reihe von Arbeiten mit Hilfe der Röntgenanalyse weitgehend aufgeklärt worden. Insbesondere die Untersuchungen von



HOFMANN und Mitarbeitern<sup>22-25</sup>, BISCOE und WARREN<sup>26,27</sup>, BACON<sup>28,29</sup> und FRANKLIN<sup>30-34</sup> ermöglichen es, genaue Aussagen über die Struktur von Rußen und die Zwischenstufen graphitischen Kohlenstoffs bis zur dreidimensionalen Graphitstruktur zu machen und Vorstellungen über den Graphitierungsprozeß zu entwickeln\*.

Nach FRANKLIN muß man dabei zunächst graphitische Kohlenstoffe von nichtgraphitischen unterscheiden, welche von BISCOE und WARREN auch als Kohlen mit „random layer structure“ bezeichnet wurden. Diese random layer structure nichtgraphitischer Kohlen (z. B. Ruße) besteht aus kleinen Paketen von 5 und mehr parallel zueinander ausgerichteten Schichtebenen (Schichtdurchmesser  $> 20 \text{ \AA}$ ), die gegeneinander verschoben oder verdreht sind und einen größeren Abstand als im Graphitgitter aufweisen. Dieser Abstand ist bemerkenswerterweise bei allen Kohlen dieser Struktur derselbe und beträgt 3,44 Å im Gegensatz zum Abstand im reinen, natürlichen Graphit von 3,354 Å.

Bei einer Reihe zunächst nichtgraphitischer Kohlen wachsen beim Erhitzen bis auf etwa  $3000^\circ\text{C}$  die erwähnten kleinen Schichtpakete graphitisch zusammen, insbesondere, wenn sie vom Entstehungsprozeß her bereits weitgehend parallel zueinander ausgerichtet vorlagen. Man spricht dann von graphitierenden Kohlen. Andere Vertreter der nichtgraphitischen Art behalten die unregelmäßige Orientierung der Schichtebenen zueinander und eine statistische Richtungsverteilung der Schichtpakete, die z. B. durch starke Verfilzung bei

\* Vgl. dazu auch die zusammenfassende Darstellung über die Struktur von Rußen von Leicht<sup>35</sup>.

<sup>22</sup> U. HOFMANN und D. WILM, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42** (1936) 504.

<sup>23</sup> K. BIASTOCH und U. HOFMANN, Angew. Chem. **53** (1940) 327.

<sup>24</sup> U. HOFMANN, A. RAGOSS und F. SINKEL, Kolloid-Z. **96** (1941) 231.

<sup>25</sup> A. RAGOSS, U. HOFMANN und R. HOLST, Kolloid-Z. **105** (1943) 118.

<sup>26</sup> J. BISCOE und B. E. WARREN, J. appl. Phys. **13** (1942) 364.

<sup>27</sup> B. E. WARREN, Physic. Rev. **59** (1941) 693.

<sup>28</sup> G. E. BACON, Acta Crystallogr. [London] **3** (1950) 137.

<sup>29</sup> G. E. BACON, Acta Crystallogr. [London] **4** (1951) 558.

<sup>30</sup> R. E. FRANKLIN, J. Chim. physique **47** (1950) 573.

<sup>31</sup> R. E. FRANKLIN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **209** (1951) 196.

<sup>32</sup> R. E. FRANKLIN, C. R. Acad. Sci. [Paris] **232** (1951) 232.

<sup>33</sup> R. E. FRANKLIN, Acta Crystallogr. [London] **4** (1951) 253.

<sup>34</sup> R. E. FRANKLIN, Brennstoff-Chem. **34** (1953) 359.

<sup>35</sup> K. LEICHT, Chemiker-Ztg. **81** (1957) 745.

ihrer Entstehung begünstigt wurde, auch während des Temperns bei hohen Temperaturen bei: sie werden als nichtgraphitierende Kohlen bezeichnet.

Beim Graphitieren selbst laufen zwei Vorgänge ab, erstens ein gegenseitiges Ausrichten einzelner Schichtebenen in den Paketen und zweitens ein Zusammenwachsen mehrerer Pakete zu größeren Kristalliten. FRANKLIN nimmt an, daß der erste Vorgang, die Orientierung der Schichtebenen, dabei nicht kontinuierlich vor sich geht, sondern in den Kristalliten im wesentlichen nur unorientierte oder orientierte Ebenen vorhanden sind. An den Grenzen zwischen einer Anzahl orientierter und nichtorientierter Ebenen können jedoch auch reduzierte Abstände auftreten. Die Verhältnisse sind schematisch in Abb. 1 dargestellt. Insgesamt mißt man bei der Röntgenanalyse dieser graphitischen Übergangsstrukturen einen Abstand der Schichtebenen, der dem Mittel aus sämtlichen Abständen entspricht. Mit zunehmender Graphitierung nimmt dieser Abstand ab, durch seine Messung läßt sich ein *Graphitierungsgrad* definieren.

FRANKLIN<sup>33</sup> hat aus dieser Vorstellung eine Relation zwischen dem scheinbaren mittleren Abstand  $d$  der Schichtebenen [wie er sich leicht aus der Lage des Maximums der (002)-Interferenz gewinnen läßt] und dem Anteil  $p$  an unorientierten Gitterebenen entwickelt. Von dieser FRANKLIN-Relation  $d_{(002)}-p$  wird im folgenden bei der Auswertung der Röntgendiagramme Gebrauch gemacht.



Abb. 1. Die Struktur graphitierenden Kohlenstoffs nach FRANKLIN. a) orientierte Ebenen,  $d = 3,354 \text{ \AA}$ ; b) nichtorientierte Ebenen,  $d = 3,44 \text{ \AA}$ ; c) reduzierter Abstand einer nichtorientierten Ebene am Rande einer orientierten Gruppe

### Röntgenstrukturuntersuchungen

Zur Aufnahme der Röntgendiagramme diente der Iso-Debyelex mit Zählrohr-Interferenz-Goniometer Int/A der Firma Richard Seifert & Co., Hamburg. Es wurde  $\text{Cu } K_\alpha$ -Strahlung ( $\text{Ni}$ -Filter) verwendet. Der Öffnungswinkel des auf das Präparat einfallenden Strahls war geringer als  $1^\circ$ , die Schlitzweite am Zählrohr wurde auf etwa  $0,2^\circ$  eingestellt. Die vom Zählrohr in Abhängigkeit vom Winkel aufgenommenen Intensitäten wurden verstärkt und auf einem Schreiber registriert. Die Proportionalität der Schreiberanzeige zu der in das Zählrohr einfallenden Intensität war im verwendeten Meßbereich (bis zu 10 000 Stöße/s) geprüft und sichergestellt worden.

Die Kohleproben wurden für die Messung in einem Achatmörser auf eine Korngröße unterhalb 0,09 mm zerrieben. Als Standard wurden zu den Proben jeweils  $20 \pm 0,1\%$   $\text{NaCl}$  (p. a. Merck, Körnung 0,06 bis 0,09 mm) zugegeben und mit den Kohlen sorgfältig vermischt.

Um ein Ausrichten der lamellenförmigen Kohlepartikeln und damit störende Intensitätsverschiebungen bei den beobachteten Interferenzen zu vermeiden, wurden die Proben in einen kleinen Glasrahmen von  $12,5 \times 12,5$  mm Kantenlänge und 2 mm Tiefe eingefüllt und mit einem 50 g-Gewicht auf konstanten Druck zusammengepreßt. Dieses Verfahren wurde bereits von WALKER<sup>36</sup> bei der Untersuchung von Kohlen angewendet.

### *Der Graphitierungsgrad der Kohleproben*

Der Netzebenenabstand  $d_{(002)}$  im hexagonalen Gitter ergibt sich bei Kenntnis des Winkels  $\ominus$ , unter dem das Maximum der (002)-Interferenz auftritt, zu:

$$d_{(002)} = \frac{c}{2} = \frac{\lambda}{2 \sin \ominus}$$

( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  für  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung).

Zur exakten Winkelbestimmung wurden die (200)-, (220)- und (222)-Interferenzen des zugemischten  $\text{NaCl}$  herangezogen. Dazu wurden die aus der von STRAUMANIS und IEVINS<sup>37</sup> angegebenen Gitterkonstanten für  $\text{NaCl}$  von  $5,6275 \text{ \AA}$  bei  $18^\circ \text{C}$  errechneten  $\ominus$ -Werte mit den experimentell gefundenen Interferenzmaxima verglichen und als Winkelmaßstab eingesetzt. Die auf diese Weise bestimmten  $d_{(002)}$ -Werte und die sich nach FRANKLIN daraus ergebenden Anteile  $p$  der unorientierten Schichten sind für die Kohleproben in Tab. 2 zusammengestellt. Die Werte für  $p$  verlaufen erwartungsgemäß von  $100\%$  bei den Rußen bis zu  $0\%$  bei den Graphiten; die Spektralkohlen sind nur teilweise graphitisiert.

Eine Besonderheit stellt die Kohlesorte RW III, 2 dar. Hier zeigt die (002)-Interferenz [und ebenfalls die (004)-Interferenz] zwei Maxima, die offensichtlich zwei verschiedenen Kohleanteilen zuzuordnen sind. Die bei dieser Kohlesorte auftretenden Effekte werden noch besonders behandelt.

Bei der Aktivkohle waren die beobachtbaren Interferenzen so gering, daß die Diagramme bezüglich des Graphitierungsgrades und der Kristallitgröße nicht ausgewertet werden konnten. Man darf aber

<sup>36</sup> P. L. WALKER, H. A. MCKINSTRY und J. V. PUSTINGER, Ind. Engng. Chem. **46** (1954) 1651.

<sup>37</sup> M. STRAUMANIS und A. IEVINS, Z. Physik **109** (1938) 728.

Tabelle 2. Struktureigenschaften der Kohleproben

Gruppe	Kohleprobe	$d_{(002)}$ [Å]	$\rho$ [%]	$\bar{L}_c$ [Å] aus (002)	aus (004)	$\bar{L}_a$ [Å] aus (100)	$\bar{L}_c$ (002) $\bar{L}_c$ (004)	$\bar{L}_a$ $\bar{L}_c$ (002)
A	Aktivkohle	—	(100)	—	—	—	—	—
	Ruß P 1250	3,45	100	35	—	64	—	1,83
B	Ruß Luv 36	3,45	100	18	—	30	—	1,67
	RW II, 1	3,396	69	168	140	190	1,20	1,13
C	RW II, 2	3,396	69	183	112	200	1,64	1,09
	RW III, 4	3,383	57	620	—	820	—	1,32
D	RW I, fein	3,363	32	735	463	940	1,59	1,28
	RW III, 3	3,361	27	575	330	700	1,74	1,22
	RW I, grob	3,359	24	620	330	700	1,88	1,13
E	RW III, 2	3,45	100	≈960	—	(nichtgraphitischer Anteil)		
		3,36	25	>1000	—	(graphitischer Anteil)		
F	Graphit I	3,354	0	960	>1000	>1000	—	—
	Graphit II	3,356	0	>1000	>1000	>1000	—	—



annehmen, daß es sich in diesem Fall um eine völlig ungeordnete Struktur handelt, d. h. der Anteil  $p$  der nichtorientierten Schichtebenen wie bei den Rußen gleich 100% zu setzen ist.

### Die Kristallitgrößen

Die durchschnittliche Dimension  $\bar{L}$  eines Kristalliten ergibt sich aus der SCHERRER-Gleichung:

$$\bar{L} = \frac{51 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \Theta};$$

darin bedeutet  $\beta$  die von der endlichen Kristallitdimension hervorgerufene Linienverbreiterung (in Winkelgraden) und  $\Theta$  den Winkel, unter dem bei der vorgegebenen Wellenlänge  $\lambda$  die mit der SCHERRER-Gleichung auszuwertende Interferenz auftritt.

In der beobachteten Linienbreite  $B$  ist allerdings außer  $\beta$  noch eine durch die Apparatur und das Meßverfahren verursachte Linienverbreiterung  $b$  enthalten. Zur Ermittlung von  $\beta$  aus  $B$  haben wir eine Methode angewendet, die im wesentlichen von JONES<sup>38</sup> und WARREN<sup>39</sup> entwickelt wurde und von WALKER und Mitarbeitern<sup>36, 40</sup> bereits zur Bestimmung der Kristallitgröße von Kohlenstoff benutzt wurde.

Danach kann man zunächst aus den gemessenen Halbwertsbreiten  $B$  ( $= b$ ) der (200)-, (220)- und (222)-Interferenzen des  $\text{NaCl}$  die allein durch die Röntgenapparatur verursachte Halbwertsbreite  $b$  in ihrer Winkelabhängigkeit bestimmen, da man als sicher annehmen darf, daß die durchschnittliche Kristallitgröße des  $\text{NaCl}$ -Pulvers oberhalb  $1 \mu$  liegt. Von Teilchen dieser Größe wird keine Linienverbreiterung mehr hervorgerufen. Durch Interpolation lassen sich daraus die  $b$ -Werte für die untersuchten Kohlenstoffinterferenzen bei den entsprechenden Winkeln entnehmen. Eine Beziehung zwischen den Halbwertsbreiten  $\beta$ ,  $b$  und  $B$  unter Meßbedingungen, die den in dieser Arbeit angewendeten entsprechen, wurde von ALEXANDER und KLUG<sup>41</sup> angegeben. Bei bekanntem  $b$  und  $B$  läßt sich daraus  $\beta$  gewinnen.

Nach dieser Methode konnte aus der Linienbreite der (100)-Interferenzen der mittlere Durchmesser  $\bar{L}_a$  der Kristallite in den untersuchten Kohleproben ermittelt werden, aus den Linienbreiten der (002)- und (004)-Interferenzen deren mittlere Höhe  $\bar{L}_c$ , soweit sie 1000 Å nicht überstiegen. Von jeder Kohlesorte wurden drei verschiedene Proben durchgemessen und der Mittelwert zur Bestimmung der Kristallitgrößen verwendet. Bei den Rußen wurde zur Berechnung von

<sup>38</sup> F. W. JONES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **166** (1938) 16.

<sup>39</sup> B. E. WARREN, J. appl. Phys. **12** (1941) 375.

<sup>40</sup> P. L. WALKER und F. RUSINKO, Fuel **34** (1955) 22.

<sup>41</sup> L. ALEXANDER und H. P. KLUG, J. appl. Phys. **21** (1950) 137.

$\bar{L}_c$  nur die (002)-Linie herangezogen, da die (004)-Interferenz wegen der geringen Intensität im Maximum und der großen Breite dieser Linie nicht ausgewertet werden konnte. Ebenfalls der geringen Intensität wegen konnte die Halbwertsbreite der (100)-Interferenz in einigen Fällen nur sehr schlecht ausgemessen werden, besonders bei den Spektralkohlen RW II, 1, RW II, 2 und RW III, 2, bei denen zu größeren Winkeln hin die Intensität der Linie nur sehr langsam abfällt.

In Tab. 2 sind die ermittelten Kristallitgrößen zusammengestellt. Wie zu erwarten steigt die Kristallitgröße mit zunehmendem Graphitierungsgrad (abnehmende  $p$ -Werte) an. Das Verhältnis  $\bar{L}_c(002)/\bar{L}_c(004)$  liegt bei den Spektralkohlen stets oberhalb 1,2, d. h. die aus der (004)-Linie errechneten Kristallitgrößen sind stets kleiner als die  $\bar{L}_c$ -Werte aus der (002)-Linie. Diese Beobachtung ist auch von FRANKLIN<sup>33</sup> sowie von WALKER und Mitarbeitern<sup>36</sup> gemacht worden. Der mittlere Durchmesser  $\bar{L}_a$  der Kristallite ist in allen Fällen größer als die mittlere Höhe  $\bar{L}_c$  ( $\bar{L}_a/\bar{L}_c(002) > 1$ ). Die Lamellenform der Kohleteilchen ist somit bereits in den Kristalliten ausgebildet.

### *Die Struktur der Spektralkohle RW III, 2*

Das Auftreten zweier Maxima bei den (00 $l$ )-Reflexen im Röntgendiagramm der Kohleprobe RW III, 2 ist auf das Vorhandensein zweier Kohleanteile mit verschiedenem mittleren Netzebenenabstand  $d$  zurückzuführen. Von FRANKLIN<sup>31</sup> ist nach Graphitierungsversuchen an einer Reihe nichtgraphitischer Kohlen bereits darauf hingewiesen worden, daß man mit zunehmender Graphitierung zwei verschiedene (00 $l$ )-Reflexe erhält, wenn die Kohle aus einem graphitierenden und einem nichtgraphitierenden Bestandteil zusammengesetzt ist. Ähnliche Beobachtungen haben WALKER, RAKSZAWSKI und ARMINGTON<sup>42</sup> bei der Untersuchung von Kohleprodukten auf graphitische und „amorphe“ Bestandteile gemacht.

Bei der Spektralkohle RW III, 2 dürfte demnach das Vorhandensein eines graphitischen und eines nichtgraphitischen Kohlebestandteiles darauf zurückzuführen sein, daß beim Herstellungsprozeß eine graphitierende und eine nichtgraphitierende Kohle zusammengemischt wurden. Da, wie weiter unten noch gezeigt wird, der nichtgraphitierende Anteil über 75% der Gesamtmenge ausmacht, könnte eventuell

<sup>42</sup> P. L. WALKER, J. F. RAKSZAWSKI und A. F. ARMINGTON, ASTM Bulletin 208 (1955) 52.

auch nur das Bindemittel den graphitierenden Bestandteil gebildet haben. Vergast man diese Kohle mit  $\text{CO}_2$ , so verschieben sich mit zunehmendem Abbrand die Linienintensitäten zugunsten des graphitischen Anteils. Die Verhältnisse im unabgebrannten Zustand sowie nach 54 und 78% Abbrand zeigt Abb. 2. Aus diesen durch die Überlagerung der beiden Linien entstandenen Kurven wurden die einzelnen Linien beider Kohleanteile getrennt herausgezeichnet, wobei in den Überlappungsgebieten additives Verhalten vorausgesetzt wurde. Aus der

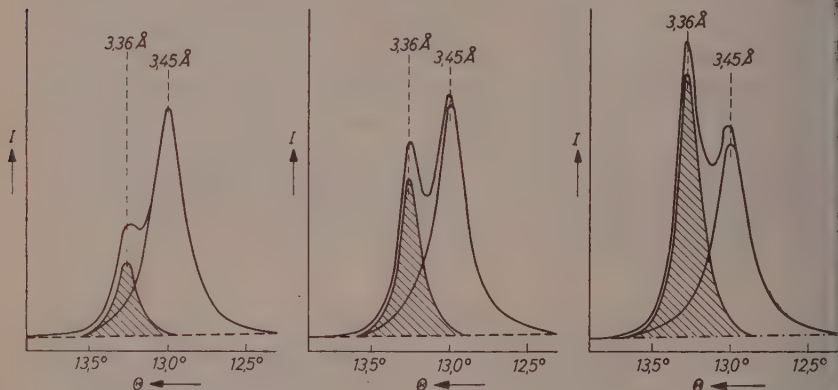


Abb. 2. Die (002)-Interferenz der Spektralkohle RW III, 2 vor der Reaktion und nach 54% bzw. 78% Abbrand durch  $\text{CO}_2$  bei  $1030^\circ\text{C}$  (von links nach rechts);  $\text{Cu K}_\alpha$ -Strahlung

Lage dieser beiden Einzellinien wurden die in Tab. 2 verzeichneten  $p$ -Werte und aus den Halbwertsbreiten die Kristallitgrößen  $\bar{L}_c$  errechnet. Besonders die  $\bar{L}_c$ -Werte sind jedoch unsicher und können nur als grobe Anhaltswerte angesehen werden.

Das Verhältnis der Maximalintensitäten  $I_{\text{max}}$  beider Linien ist in Tab. 3 für den Zustand der Kohle vor der Vergasungsreaktion und nach vier verschiedenen Abbränden zusammengestellt. Näherungsweise kann man dieses Intensitätsverhältnis mit dem Mengenverhältnis der beiden Kohlebestandteile in Verbindung bringen; der graphitierte Anteil steigt demnach in der jeweils noch vorhandenen Kohlemenge an. Daß dieser Effekt nicht etwa auf eine Nachgraphitierung im heißen Reaktionsgefäß zurückzuführen ist, zeigte ein Vergleichsversuch, bei dem die Kohle fünf Stunden lang in einer Stickstoffatmosphäre einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  ausgesetzt wurde. Das Verhältnis beider

Tabelle 3. *Verhältnis der Intensitäten\* von nichtgraphitischem zu graphitischem Kohlenstoffanteil der Probe RW III, 2*

Abbrand %	$I_{\max} (1)$ nichtgraphit. Anteil	$I_{\max} (2)$ graphit. Anteil	$\frac{I_{\max} (1)}{I_{\max} (2)}$
0	74	24	3,1
32	65	30	2,2
54	74	50	1,5
68	62	62	1,0
78	62	84	0,74

\* Als Maßstab für die Intensität ist hier die Höhe des Maximums in [mm] angegeben.

Kohlekomponenten änderte sich dabei nicht. Man muß deshalb den Schluß ziehen, daß sich der nichtgraphitierte Bestandteil dieser Kohle bevorzugt mit dem  $\text{CO}_2$  umsetzt. Ursache für die größere Reaktionsfähigkeit der nichtgraphitischen Komponente ist möglicherweise eine höhere spezifische Oberfläche dieses Kohlebestandteils.

Ähnliche Beobachtungen machten WALKER und Mitarbeiter<sup>36</sup> bei röntgenographischen Untersuchungen an Stäben aus Elektrodenkohle, die mit  $\text{CO}_2$  vergast wurden. Mit zunehmendem Abbrand stellten die Autoren eine Abnahme des mittleren Netzebenenabstandes und eine Zunahme der durchschnittlichen Kristallitgröße fest. Sie schlossen daraus, daß der Kohleanteil mit geringerem graphitischem Charakter bevorzugt abreagiert.

## Die Vergasungsversuche

### *Experimentelles*

Die Reaktionsfähigkeit der Kohleproben ohne und mit Inhibitorzusatz zum Kohlendioxyd wurde in der in Abb. 3 schematisch dargestellten Apparatur untersucht. Das *Reaktionsrohr* bestand aus einem 50 mm weiten und 350 mm langen Quarzrohr, das nach unten in ein 6 mm weites Rohr auslief und oben durch einen Schliff mit einem wassergekühlten Aufsatz aus Hartglas verbunden war. An der Verjüngungsstelle befand sich ein Büschel Quarzwolle, auf dem die Kohleschüttung (Körnung 0,4 bis 1 mm) lag. Von den Spektralkohlen und Graphiten wurden jeweils 7,0 g eingewogen, von Ruß Luv 36 5,5 g, von Ruß P 1250 2,5 g und von der Aktivkohle 5,0 g. Die Schichthöhe betrug dann 60 bis 80 mm, bei der Aktivkohle 100 mm. Zur Heizung diente ein elektrischer Ofen, der mit einer Regelvorrichtung bis zu Temperaturen von  $1200^\circ\text{C}$  auf  $\pm 2^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden konnte.

Das Kohlendioxyd wurde einer handelsüblichen Kohlensäureflasche entnommen; die Strömungsgeschwindigkeit ( $0,3$  bis  $30 \text{ cm}^3 \text{ NTP/s}$ ) konnte auf  $\pm 1\%$  konstant geregelt und an einem Kapillarströmungsmesser abgelesen werden. Beim Durchgang durch das Reaktionsrohr setzte sich das Kohlendioxyd teilweise mit dem Kohlenstoff zu Kohlenmonoxyd um. Vom Abgas wurde ein Teilstrom (etwa  $0,5 \text{ cm}^3$

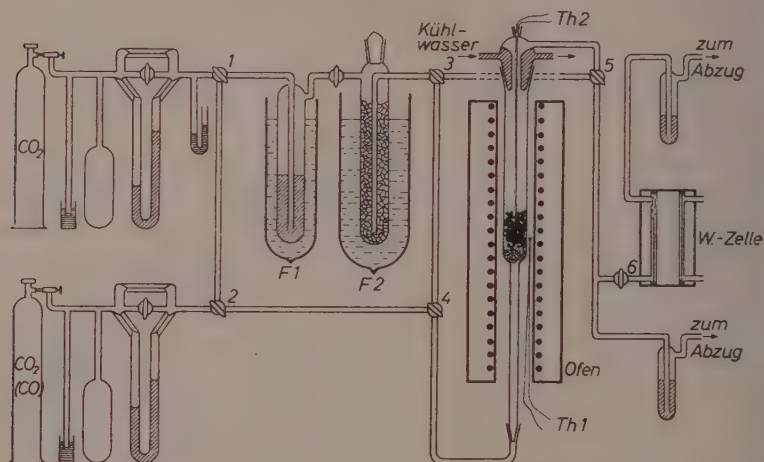


Abb. 3. Durchströmungsapparatur

$\text{NTP/s}$ ) abgezweigt und der  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{CO}$ -Gehalt in einer schnell ansprechenden Wärmeleitfähigkeitszelle gemessen. Die Analyse wurde von einem Sechsfarbensreiber in Intervallen von 20 Sekunden registriert. Die Temperatur der Kohleschüttung konnte mit Hilfe eines Thermoelementes ebenfalls aufgenommen werden.

Die Zugabe des Inhibitors wurde, soweit es sich um Flüssigkeiten handelte, in der Weise vorgenommen, daß der  $\text{CO}_2$ -Strom durch zwei mit dem Inhibitor gefüllte Fallen geleitet wurde, in denen sich der gewünschte Partialdruck einstellte. Die Temperatur der ersten Falle wurde so gewählt, daß die Inhibitorkonzentration etwas über ihren Sollwert anstieg; in der zweiten Falle, die durch einen Kryostaten auf konstanter, etwas tieferer Temperatur gehalten wurde, stellte sich dann der Partialdruck endgültig ein. Sehr geringe Konzentrationen konnten eingestellt werden, indem das  $\text{CO}_2$ -Inhibitor-Gemisch mit einem zweiten, unabhängig regelbaren  $\text{CO}_2$ -Strom verdünnt wurde. War der Inhi-



bitor bei dem gewünschten Sättigungsdruck schon fest, so wurde die zweite Falle mit Glasscherben gefüllt, auf die der Inhibitor aufgedampft wurde. Phosphoroxychlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Brom und Trifluoressigsäureanhydrid konnten mit dieser Anordnung in Konzentrationen von 0,1 bis 6 Vol.-% dem  $\text{CO}_2$ -Strom zugegeben werden. Chlor wurde einer Stahlflasche entnommen und über einen Strömungsmesser direkt dem  $\text{CO}_2$ -Strom zugesetzt. Bei der Zugabe von Jod (0,25 bis 2 Vol.-%  $\text{J}_2$ ) und Phosphor (0,1 bis 1 Vol.-%  $\text{P}_4$ ) lagen die erforderlichen Verdampfungstemperaturen oberhalb Zimmertemperatur. Um ein Auskondensieren des Jods bzw. Phosphors in der Zuleitung zum Reaktionsrohr zu vermeiden, wurde die Falle mit Jod bzw. mit der Phosphorschmelze direkt unter dem Ofen angebracht.

### Auswertung

Die Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlen sowie die durch die Inhibitorzugabe bewirkten Effekte lassen sich qualitativ sofort aus dem  $\text{CO}$ -Gehalt im Abgas ersehen ( $\text{CO}$ -Zeit-Diagramme). Bei der zahlenmäßigen Auswertung der Meßergebnisse zur Ermittlung der *Aktivierungsenergie*, des *Häufigkeitsfaktors* und der *irreversiblen Hemmung* wurde mit einer Reaktion erster Ordnung bezüglich der  $\text{CO}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CO}_2}$  [mol/cm<sup>3</sup>] gerechnet:

$$\frac{dn_{\text{CO}_2}}{dt} = -k \cdot O \cdot m \cdot c_{\text{CO}_2} \quad [\text{mol/s}];$$

darin bedeutet  $k$  [cm/s] die auf die Einheit der spezifischen Oberfläche  $O$  [cm<sup>2</sup>/g] (innere und äußere Oberfläche) der Kohle bezogene Geschwindigkeitskonstante und  $m$  [g] die Kohlemenge. Die Rückreaktion  $2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  wurde nicht berücksichtigt, da im verwendeten Temperaturbereich von 900 bis 1200°C das BOUDOUARD-Gleichgewicht bei mehr als 98%  $\text{CO}$  liegt.

Tritt das  $\text{CO}_2$  mit einer Volumengeschwindigkeit  $v_0$  [cm<sup>3</sup>/s] (bei der Reaktionstemperatur  $T$ ) und der Konzentration  $c_0$  in die Kohleschüttung ein, und ist  $c_L$  die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Abgas, so ergibt sich als Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverhältnis  $c_L/c_0$  und der dimensionslosen Größe  $(k \cdot O \cdot m)/v_0$ :

$$2 \ln \frac{2c_L/c_0}{1+c_L/c_0} + \frac{1-c_L/c_0}{1+c_L/c_0} = - \frac{k \cdot O \cdot m}{v_0}$$

(Ableitung siehe WICKE und HEDDEN<sup>43</sup>, dort auch eine graphische Darstellung dieser Funktion).

Der Einfluß der Porendiffusion spielt für die verwendete Kornfraktion der Kohlen bis zu Temperaturen von  $1200^{\circ}\text{C}$  praktisch noch keine Rolle, wie sich aus einer Berechnung des Nutzungsgrades  $\eta$  für die Porendiffusion nach WICKE<sup>44</sup> ergibt. Die gemessenen Werte für  $k$  geben also die wahre Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion an der Kohleoberfläche wieder und bedürfen keiner zusätzlichen Korrektur.

### *Effekte bei Inhibitorzugabe*

Der Einfluß halogenhaltiger Inhibitoren auf die Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Vergasung läßt sich im wesentlichen in zwei verschiedene Effekte aufteilen:

1. Einen *irreversiblen Effekt*, der im allgemeinen in einer Hemmung der Reaktion besteht und je nach Kohlesorte verschieden stark ist. Diese irreversible Hemmung tritt nur bei der erstmaligen Zugabe des Inhibitors auf und bleibt dann während des ganzen Versuchs bestehen, auch wenn dem Kohlendioxyd kein Inhibitor mehr beigemischt wird. Die Art des Inhibitors hat nur einen geringen Einfluß auf die Größe dieses Effektes, und verschiedene Konzentrationen desselben Inhibitors haben stets die gleiche irreversible Wirkung.

2. Einen *reversiblen Effekt*, bei dem sich die Reaktionsgeschwindigkeit während der Inhibitorzugabe ändert, aber kurze Zeit nach deren Abschalten wieder auf den Normalwert des Umsatzes mit reinem  $\text{CO}_2$  zurückgeht. Der reversible Effekt wurde bei allen Kohleproben beobachtet und ist an derselben Kohleschüttung im Laufe eines Versuches mehrmals reproduzierbar. Das Ausmaß der Beschleunigung oder Hemmung der Reaktion ist dabei abhängig von der Art des Inhibitors, von seiner Konzentration im Vergasungsmittel und von der Temperatur, bei der die Reaktion erfolgt.

Für die folgende Beschreibung der Versuchsergebnisse lassen sich die untersuchten Proben in 6 Gruppen (Gruppe A bis F, Tab. 2) zusammenfassen, wobei alle Kohlen einer Gruppe den Inhibitoren gegenüber nahezu gleiches Verhalten zeigen.

Der *reversible Einfluß* ist besonders einfach bei den Kohlen der Gruppe C zu übersehen, da hier der irreversible Effekt praktisch nicht auftritt. Charakteristische Versuche mit  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{J}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und  $\text{CCl}_4$  an

<sup>43</sup> E. WICKE und K. HEDDEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 636.

<sup>44</sup> E. WICKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 774.

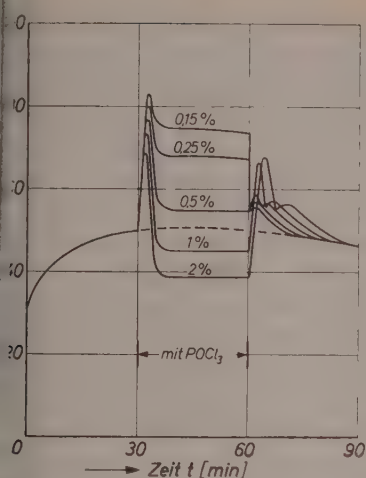


Abb. 4.

Abb. 4. Der Einfluß von  $POCl_3$  (0,15 bis 2 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW II, 1 (Gruppe C) bei  $1100^\circ C$  ( $m = 7,0$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

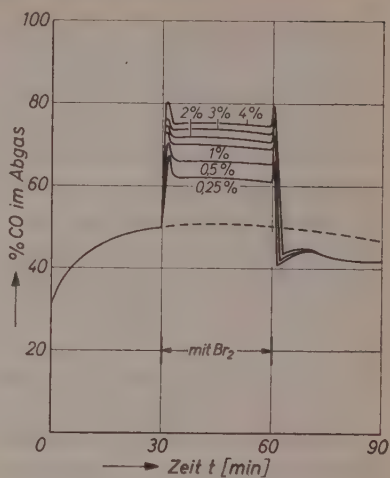


Abb. 5.

Abb. 5. Der Einfluß von  $Br_2$  (0,25 bis 4 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW II, 1 (Gruppe C) bei  $1100^\circ C$  ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

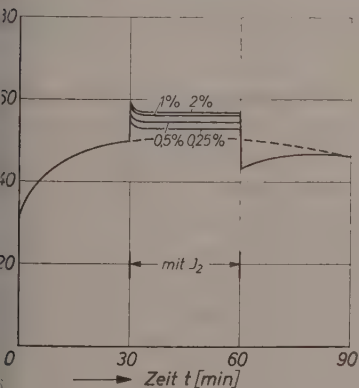


Abb. 6.

Abb. 6. Der Einfluß von  $J_2$  (0,25 bis 2 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW II, 1 (Gruppe C) bei  $1100^\circ C$  ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

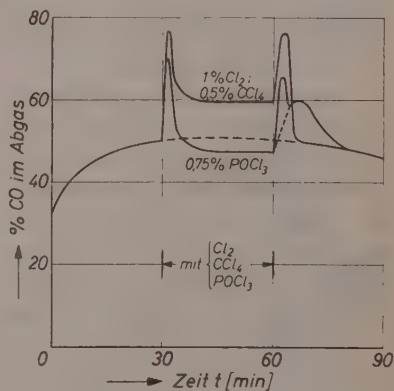


Abb. 7.

Abb. 7. Die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW II, 1 (Gruppe C) bei Zugabe vergleichbarer Mengen  $Cl_2$ ,  $CCl_4$  und  $POCl_3$  (Temperatur  $1100^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

der Kohle RW II, 1 sind in den Abb. 4 bis 7 dargestellt. Bei der Vergasung mit reinem  $\text{CO}_2$  (gestrichelt eingezeichnete Kurve) durchlief der  $\text{CO}$ -Gehalt und damit die Umsetzungsgeschwindigkeit ein Maximum, das auf die Überlagerung zweier Einflüsse, nämlich der Zunahme der spezifischen Oberfläche  $O$  und der Abnahme der Masse  $m$  der Kohleschüttung mit zunehmendem Abbrand zurückzuführen ist<sup>43, 45, 46</sup>. Im Bereich von 15 bis 50% Abbrand änderte sich die Gesamtoberfläche  $O \cdot m$  der Kohleschüttung verhältnismäßig wenig, so daß sich die Wirkung verschiedener Inhibitoren und deren Konzentrationsabhängigkeit hier gut vergleichen ließ. Die Kohle wurde daher zunächst eine halbe Stunde lang mit reinem  $\text{CO}_2$  vorabgebrannt und dann der Inhibitor in der gewünschten Konzentration zugegeben. Beim Zusatz von  $\text{POCl}_3$  (Abb. 4) erhielt man während der ersten 2 bis 3 Minuten zunächst ein steiles Maximum (die Reaktionsgeschwindigkeit stieg dabei je nach der Konzentration um den Faktor 2 bis 5 an), dann ging der Umsatz wieder zurück und stellte sich auf einen konstanten Wert ein.  $\text{POCl}_3$  wirkte dabei je nach der Konzentration beschleunigend oder hemmend; mit zunehmender Konzentration nahm der beschleunigende Einfluß ab. Bei  $t = 60$  Minuten wurde die  $\text{POCl}_3$ -Zufuhr abgestellt, und die Umsatzgeschwindigkeit stellte sich langsam wieder auf den Normalwert ein, wobei sie im Falle höherer Konzentrationen zwei Maxima durchlief. Dieser Reaktionsverlauf war an derselben Kohleschüttung mehrmals zu reproduzieren.

Ein ähnlicher Verlauf ergab sich bei der Zugabe von Brom (Abb. 5). Auch hier zeigte der Umsatz zu Beginn und nach Beendigung der Zugabe je ein Maximum. Im Gegensatz zu  $\text{POCl}_3$  wirkte  $\text{Br}_2$  jedoch bei allen untersuchten Konzentrationen beschleunigend, und die katalytische Wirkung des Broms nahm mit steigender Konzentration zu. Dasselbe gilt für Jod (Abb. 6), nur war der Einfluß hier insgesamt wesentlich geringer als der von  $\text{POCl}_3$  und  $\text{Br}_2$ . Zu Beginn und am Ende der Jodzugabe wurde der  $\text{CO}_2$ -Strom für kurze Zeit unterbrochen, um die Jodfalle an das Reaktionsrohr anzusetzen bzw. abzunehmen. Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn und nach der Zugabe von Jod konnten deshalb nicht gemessen werden.

Drei Messungen mit vergleichbaren Mengen an  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{POCl}_3$  sind in Abb. 7 dargestellt. Chlor (1 Vol.-%) und Tetrachlorkohlenstoff

<sup>45</sup> G. MATZ, Dissertation Göttingen 1954.

<sup>46</sup> P. L. WALKER, R. J. FORESTI und C. C. WRIGHT, Ind. Engng. Chem. 45 (1953) 1703.

(0,5 Vol.-%) ergaben eine quantitativ übereinstimmende Reaktionsbeschleunigung mit *einem* Geschwindigkeitsmaximum nach der Zugabe. Wie ein Versuch zeigte, bei dem  $\text{CO}_2$  mit 1 Vol.-%  $\text{CCl}_4$  durch das leere Reaktionsrohr geleitet wurde, zersetzt sich  $\text{CCl}_4$  oberhalb  $900^\circ\text{C}$  vollständig und muß somit bei den verwendeten Reaktionstemperaturen wie  $\text{Cl}_2$  entsprechender Konzentration wirken. Da  $\text{CCl}_4$  experimentell wesentlich einfacher als gasförmiges  $\text{Cl}_2$  zu handhaben ist, untersucht man die Inhibitorwirkung von Chlor zweckmäßig durch  $\text{CCl}_4$ -Zugabe. Beim Zumischen von 0,75 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  trat nach der anfänglichen Reaktionsbeschleunigung eine gewisse Hemmung ein, und nach dem Abschalten der Inhibitorzufuhr traten *zwei* Maxima der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Das erste Maximum dürfte der Desorption von Chlor zuzuordnen sein, während das zweite Maximum auf die Desorption von fester gebundenem Phosphorchlorid zurückzuführen ist. Phosphortrichlorid wirkte als Inhibitor ähnlich wie Phosphoroxychlorid. Bei Konzentrationen oberhalb etwa 0,5 Vol.-%  $\text{PCl}_3$  wurde die Reaktion gehemmt, während bei geringeren Konzentrationen ein katalytischer Effekt auftrat; die maximale Reaktionsbeschleunigung wurde bei Zugabe von weniger als 0,1 Vol.-%  $\text{PCl}_3$  erzielt.

Bei den Kohlen der *Gruppe D* (Abb. 8 bis 12) überlagerte sich dem reversiblen katalytischen Effekt bereits eine irreversible Hemmung; nach der erstmaligen Zugabe des Inhibitors ging der Umsatz nicht mehr auf den normalen Wert zurück. So betrug der  $\text{CO}$ -Gehalt im Abgas z. B. bei der Vergasung der Spektralkohle RW I, grob (Abb. 8) unter Zugabe von  $\text{CCl}_4$  verschiedener Konzentration bei  $t = 90$  Minuten nur 35%, während bei der Vergasung mit reinem  $\text{CO}_2$  etwa 45 bis 50%  $\text{CO}$  zu erwarten gewesen wären. Der irreversible Effekt war von der Konzentration des Inhibitors unabhängig, wie sich auch bei der Zugabe von  $\text{Br}_2$  (Abb. 9) und von  $\text{POCl}_3$  (Abb. 10) zeigte. Bei einer zweiten Zugabe von  $t = 90$  bis 120 Minuten trat die reversible katalytische Wirkung der Inhibitoren und deren Abhängigkeit von der Konzentration in gleicher Weise wie bei den Kohlen der Gruppe C auf.

In Abb. 11 sind Versuche an der Spektralkohle RW III, 4 (Gruppe D) zusammengefaßt, bei denen die Wirkung von  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{POCl}_3$  und  $\text{P}_4$  in vergleichbaren Konzentrationen getestet wurde. Dabei zeigte sich, daß reiner Phosphordampf die BOUDOUARD-Reaktion beschleunigte. Wahrscheinlich wirkt der Phosphor als Sauerstoffüberträger; vom Kohlendioxyd wird er oxydiert, und das Oxyd wird vom Kohlenstoff wieder reduziert, so daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der



unkatalysierten  $\text{CO}_2$ -Vergasung teilweise umgangen wird. Bei der Zugabe von 0,4 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  stellte sich nach dem anfänglichen Geschwindigkeitsmaximum etwa der  $\text{CO}$ -Gehalt ein, der auch nach der Behandlung mit 0,3 Vol.-%  $\text{CCl}_4$  beobachtet wurde, und der infolge der irreversiblen Hemmung etwas niedriger als die  $\text{CO}$ -Ausbeute der unbehandelten

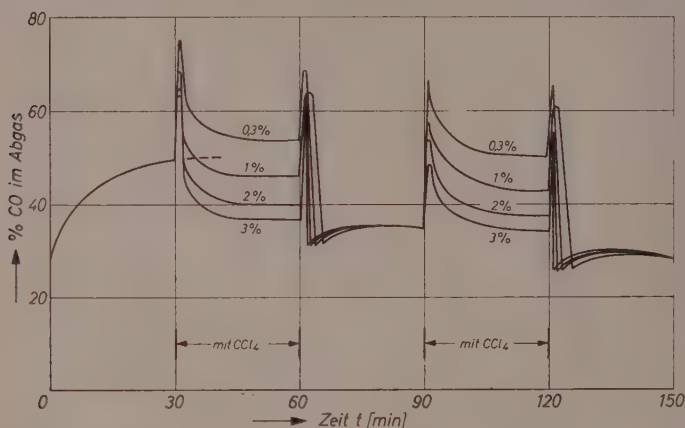


Abb. 8. Der Einfluß von  $\text{CCl}_4$  (0,3 bis 3 Vol.-%) auf die  $\text{CO}_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW I, grob (Gruppe D) bei  $1130^\circ\text{C}$  ( $m = 7\text{ g}$ ;  $v_0 = 3\text{ cm}^3\text{NTP/s}$ )

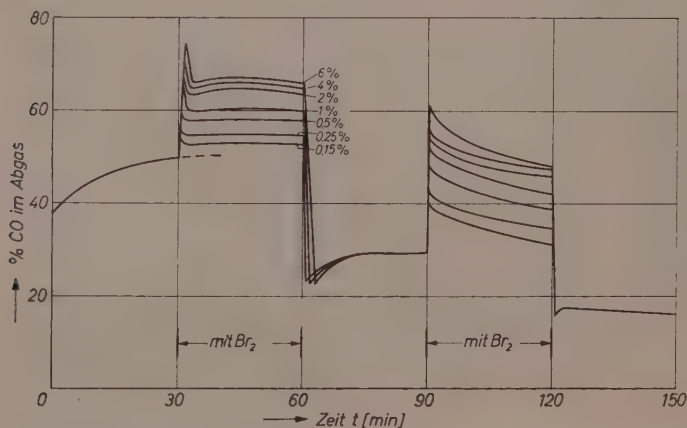


Abb. 9. Der Einfluß von  $\text{Br}_2$  (0,15 bis 6 Vol.-%) auf die  $\text{CO}_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW I, fein (Gruppe D) bei  $1155^\circ\text{C}$  ( $m = 7\text{ g}$ ;  $v_0 = 3\text{ cm}^3\text{NTP/s}$ )

Kohle war. In Übereinstimmung mit den Versuchen an der Spektralkohle RW II, 1 (Abb. 7) schlug auch hier die katalytische Wirkung von  $POCl_3$  bei Konzentrationen von etwa 0,5 Vol.-% in eine reversible Hemmung um. Bei Konzentrationen unter 0,5 Vol.-%  $POCl_3$  herrscht somit die katalytische Wirkung der Dissoziationsprodukte Chlor und

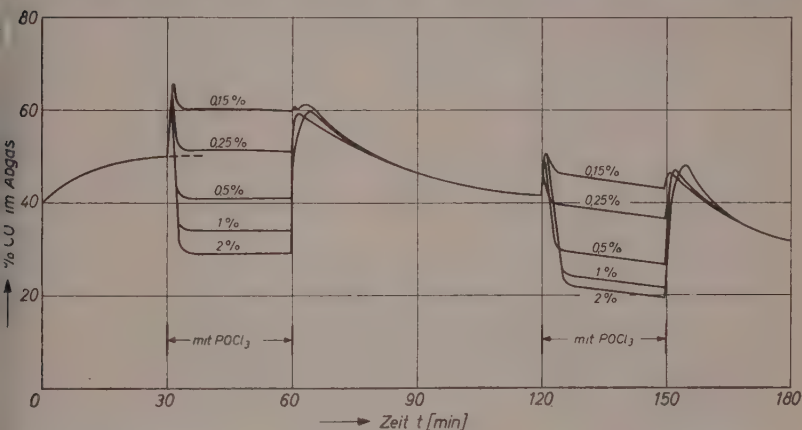


Abb. 10. Der Einfluß von  $POCl_3$  (0,15 bis 2 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW III, 3 (Gruppe D) bei 1135 °C ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

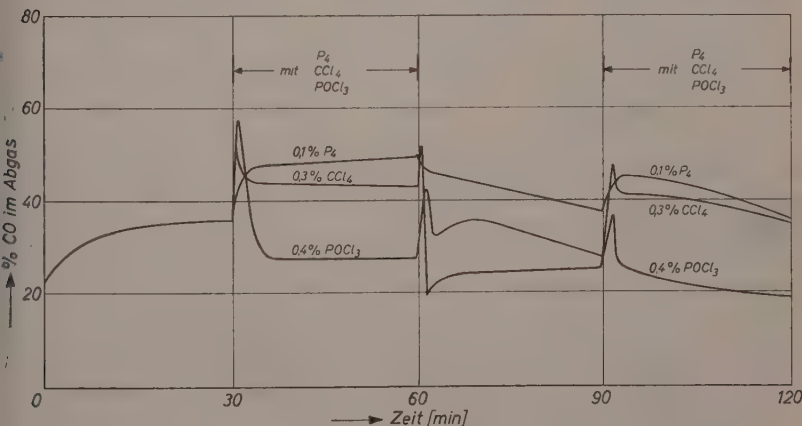


Abb. 11. Die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW III, 4 (Gruppe D) bei Zugabe vergleichbarer Mengen  $CCl_4$ ,  $POCl_3$  und  $P_4$  (Temperatur 1130 °C;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

Phosphor vor, während bei höheren  $POCl_3$ -Gehalten die Hemmung durch an der Kohleoberfläche chemisorbierte Phosphorchloridgruppen überwiegt.

An der Kohle RW III, 4 wurde auch der Einfluß einer Fluorverbindung (Trifluoressigsäureanhydrid) untersucht (Abb. 12). Wie die anderen Halogene beschleunigten auch Fluor bzw. fluorhaltige Zersetzungsprodukte des  $(CF_3CO)_2O$  den Umsatz, wobei der katalytische Effekt mit zunehmender Konzentration anstieg. Nach einer gewissen

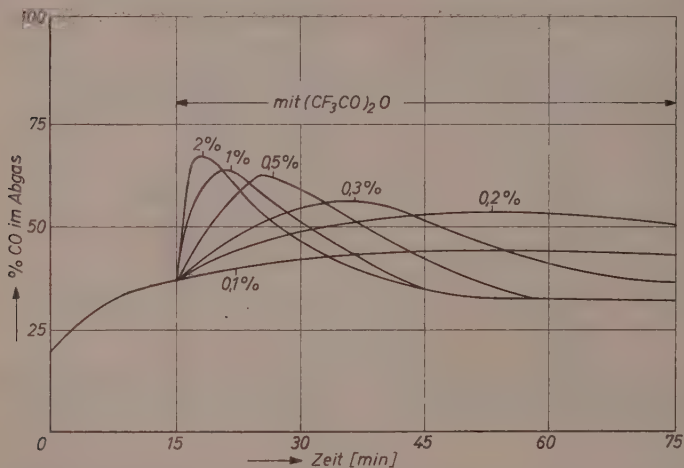


Abb. 12. Der Einfluß von  $(CF_3CO)_2O$  (0,1 bis 2 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung der Spektralkohle RW III, 4 (Gruppe D) bei  $1130^\circ C$  ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

von der Inhibitorkonzentration abhängigen Zeit sank die Reaktionsgeschwindigkeit aber wieder ab, und der  $CO$ -Gehalt stellte sich auf einen anscheinend von der Inhibitorkonzentration unabhängigen Wert ein. Wir nehmen an, daß die Abnahme der Umsatzgeschwindigkeit bei längerer Katalysatorzugabe auf eine oberflächliche Siliciumcarbidbildung zurückzuführen ist, da  $SiF_4$ , das durch Reaktion des Fluors mit der Quarzwand entsteht, auch im Abgas in beträchtlicher Menge auftrat.

Bei den Graphiten, Gruppe F, war die irreversible Hemmung besonders stark (Abb. 13, 14 und 15). Der reversible Einfluß von  $POCl_3$  (Abb. 13) und  $Br_2$  (Abb. 14) trat jedoch in gleicher Weise wie bei den bisher behandelten Spektralkohlen auf. In parallelen Versuchsreihen, die in Abb. 13 und 14 ebenfalls dargestellt sind, wurde nach der ersten

halbstündigen Inhibitorbehandlung die Temperatur innerhalb von etwa 15 Minuten erhöht, bis die normale  $CO$ -Konzentration (etwa 50%) im Abgas wieder erreicht wurde und dann erneut Inhibitor zugesetzt. Die erforderliche Temperaturerhöhung betrug bei der Vorbehandlung

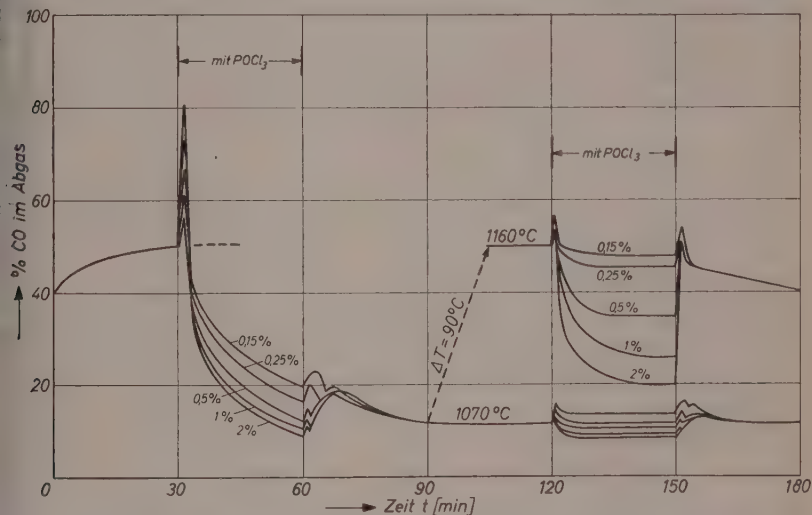


Abb. 13. Der Einfluß von  $POCl_3$  (0,15 bis 2 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung von Graphit II (Gruppe F) bei 1070 bzw. 1160°C ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

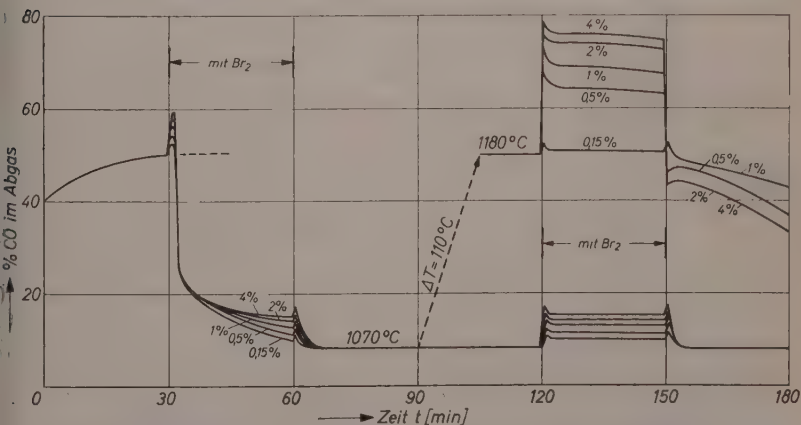


Abb. 14. Der Einfluß von  $Br_2$  (0,15 bis 4 Vol.-%) auf die  $CO_2$ -Vergasung von Graphit II (Gruppe F) bei 1070 bzw. 1180°C ( $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

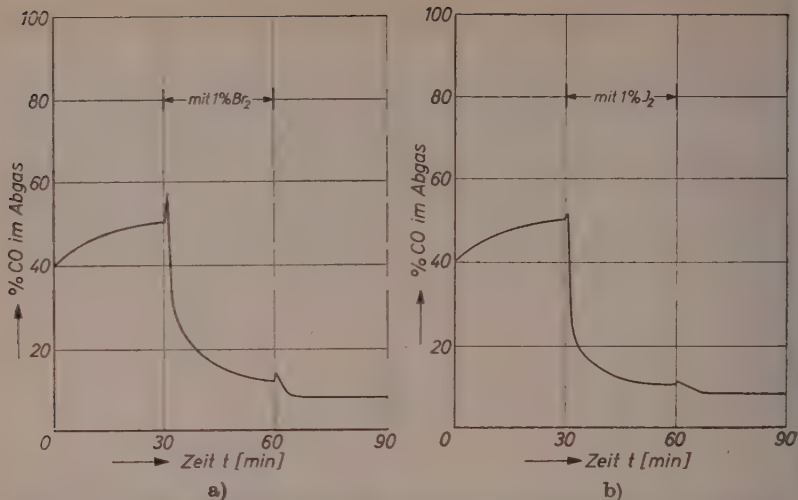


Abb. 15. Die irreversible Reaktionshemmung an Graphit II (Gruppe F) durch vergleichbare Mengen  $Br_2$  und  $J_2$  (Temperatur  $1070^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s)

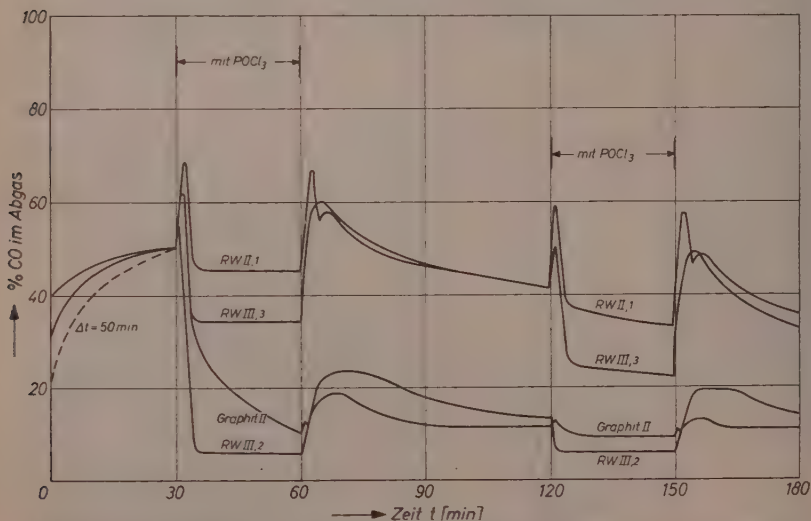


Abb. 16. Der Einfluß von 1 Vol.-%  $POCl_3$  auf die  $CO_2$ -Vergasung je einer Kohle der Gruppen C, D, E und F.

RW II, 1: Temperatur  $1100^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s

RW III, 3: Temperatur  $1135^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s

RW III, 2: Temperatur  $1030^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s

Graphit II: Temperatur  $1070^\circ C$ ;  $m = 7$  g;  $v_0 = 3$  cm<sup>3</sup> NTP/s



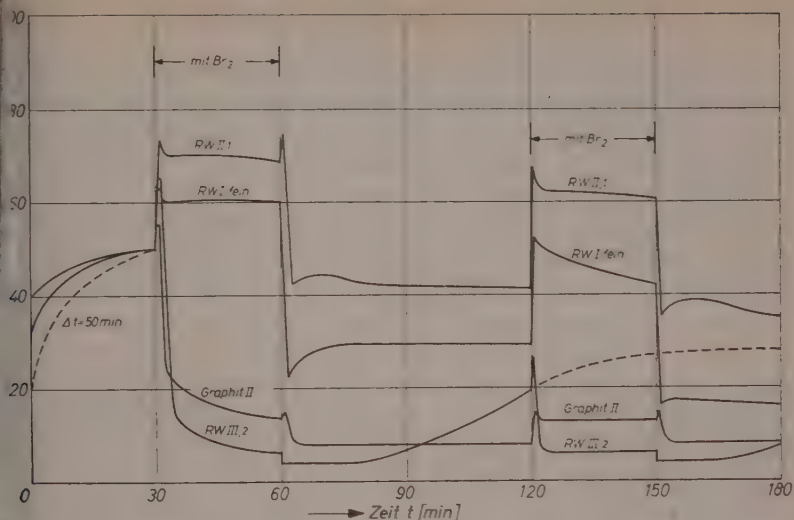


Abb. 17. Der Einfluß von 1 Vol.-%  $\text{Br}_2$  auf die  $\text{CO}_2$ -Vergasung je einer Kohle der Gruppen C, D, E und F. Reaktionsbedingungen für RW II, 1. RW III, 2 und Graphit wie in Abb. 16; RW I, fein: Temperatur  $1155^\circ\text{C}$ ;  $m = 7\text{ g}$ ;  $v_0 = 3\text{ cm}^3\text{NTP/s}$

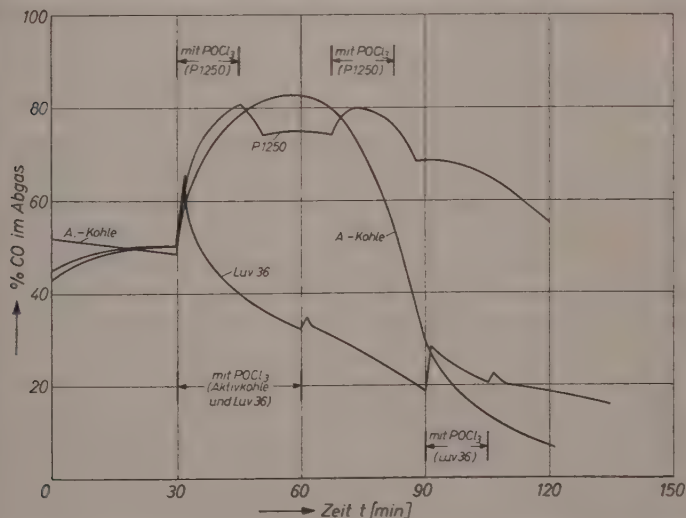


Abb. 18. Der Einfluß von 1 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  auf die  $\text{CO}_2$ -Vergasung von Kohlen der Gruppen A und B.

Aktivkohle: Temperatur  $960^\circ\text{C}$ ;  $m = 5,0\text{ g}$ ;  $v_0 = 3\text{ cm}^3\text{NTP/s}$

Ruß P 1250: Temperatur  $1030^\circ\text{C}$ ;  $m = 2,5\text{ g}$ ;  $v_0 = 0,5\text{ cm}^3\text{NTP/s}$

Ruß Luv 36: Temperatur  $995^\circ\text{C}$ ;  $m = 5,5\text{ g}$ ;  $v_0 = 2,0\text{ cm}^3\text{NTP/s}$

mit  $POCl_3$  90°C und mit  $Br_2$  110°C. Aus den Umsatzgeschwindigkeiten bei den um 4T verschiedenen Temperaturen ließ sich, wie im folgenden Abschnitt näher ausgeführt, die Veränderung der Aktivierungsenergie unter dem reversiblen Einfluß von  $POCl_3$  und  $Br_2$  in Abhängigkeit von der InhibitorKonzentration bestimmen.

Die in Abb. 13 und 14 dargestellten Versuche zeigen deutlich, daß die *irreversible Hemmung*, die nach Abschalten der Inhibitorzufuhr verblieb, nicht von der Konzentration abhing. Auch die Art der verwendeten Inhibitoren spielte für diesen Effekt keine große Rolle;  $Br_2$  und  $J_2$  bewirkten, wie Abb. 15 zeigt, praktisch die gleiche Hemmung, und auch bei der Zugabe von  $POCl_3$  trat nur ein geringfügiger Unterschied auf. Um die Größe des irreversiblen Effektes direkt vergleichen zu können, wurden in den Abb. 16 und 17 für  $POCl_3$  bzw.  $Br_2$  je ein charakteristischer Versuch für je eine Kohle der Gruppen C, D, E und F zusammengestellt. Die Temperaturen waren so gewählt, daß nach 30 Minuten Vorabbrand (Ausnahme RW III, 2 mit 50 Minuten Vorabbrand) der CO-Gehalt im Abgas stets 50% betrug. Nach halbstündiger Inhibitorzugabe wurden die Kohlen eine weitere Stunde lang im reinen  $CO_2$ -Strom vergast: danach wurde wieder eine halbe Stunde lang Inhibitor zugegeben. Während die Spektralkohle RW II, 1 (Gruppe C) keinen irreversiblen Effekt zeigte, trat bei der Kohle RW I, fein (Gruppe D) schon eine gewisse Hemmung auf. Eine starke Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit bewirkten die Inhibitoren schließlich bei der Kohle RW III, 2 (Gruppe E), die, wie oben erwähnt, strukturmäßig eine Besonderheit darstellt, und bei Graphit (Gruppe F).

Bei der *Aktivkohle* und den *Rußen*, deren Verhalten unter dem Einfluß von  $POCl_3$  in Abb. 18 dargestellt ist, ist eine Aufteilung der Inhibitorwirkung in reversible und irreversible Anteile kaum möglich. Die  $CO_2$ -Vergasung der Aktivkohle und des Rußes P 1250 (beide Gruppe A) wurde bei Zugabe von  $POCl_3$  stark beschleunigt. Die katalytische Wirkung hielt auch nach Abschalten der  $POCl_3$ -Zufuhr an, so daß hier eine irreversible Beschleunigung vorlag. Der Ruß Luv 36 (Gruppe B) wurde dagegen durch  $POCl_3$  irreversibel gehemmt. Wegen der kleineren Einwaage trat bei diesen Versuchen die Änderung der Umsetzungsgeschwindigkeit infolge zunehmenden Abbrandes mehr als bei den übrigen Proben in Erscheinung, so ist z. B. der nach 60 Minuten Vergasung einsetzende starke Abfall des CO-Gehaltes bei der Aktivkohle dadurch bedingt, daß die Kohle nach dieser Zeit zu mehr als 70% umgesetzt war.

### Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

Um die Temperaturabhängigkeit der *unkatalysierten* BOUDOUARD-Reaktion zu ermitteln, wurde für alle Kohlesorten die Größe  $k \cdot O \cdot m$  in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$  [°K] bestimmt. Die Versuche wurden bei sehr kleinen Abbränden durchgeführt, so daß sich die Gesamtoberfläche  $O \cdot m$  aus der eingewogenen Kohlenstoffmenge und der in Tab. 1 angegebenen spezifischen Oberfläche einfach berechnen ließ. Die Geschwindigkeitskonstante

$$k = H \cdot e^{-A_E/RT} \quad [\text{cm/s}]$$

wurde dann logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen; aus dem Verlauf der ARRHENIUS-Geraden konnte die Aktivierungsenergie  $A_E$  [kcal/mol] und der Häufigkeitsfaktor  $H$  [cm/s] bestimmt werden. Da Kohlenmonoxyd die  $\text{CO}_2$ -Vergasung hemmt, ist es zweckmäßig, alle Reaktionsgeschwindigkeiten bei einem gleichen  $\text{CO}$ -Gehalt zu messen. Mit steigender Temperatur wurde daher die Strömungsgeschwindigkeit soweit erhöht, daß der  $\text{CO}$ -Gehalt im Abgas im allgemeinen zwischen 35 und 55%  $\text{CO}$  lag.

Tabelle 4. Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

Kohleprobe	$A_E$ [kcal/mol]	$H$ [cm/s]	$k$ bei 1050 °C [cm/s]	$H$ [cm/s] (für $A_E = 86$ [kcal/mol])
Aktivkohle	86*	$3,4 \cdot 10^8$ *	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,4 \cdot 10^8$
Ruß P 1250	90	$1,5 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^8$
Ruß Luv 36	88	$1,1 \cdot 10^{10}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^9$
RW II, 1	83	$3,8 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^9$
RW II, 2	90	$3,6 \cdot 10^9$	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^8$
RW III, 4	86	$8,0 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^8$
RW I, fein	84	$3,9 \cdot 10^8$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^8$
RW III, 3	81	$8,4 \cdot 10^8$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^9$
RW I, grob	83	$6,6 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^9$
RW III, 2	81	$6,5 \cdot 10^8$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^9$
Graphit I	83,3	$4,0 \cdot 10^8$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^9$
Graphit II	92,5	$2,3 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^9$

$$\bar{A}_E = 85,6 \approx 86 \text{ kcal/mol.}$$

\* Diese Werte wurden einer Arbeit von MATZ<sup>45</sup> entnommen. Die Messungen von Matz wurden an der gleichen Aktivkohle durchgeführt.



damit zusammenhängen, daß der  $CO$ -Gehalt zwischen den einzelnen Meßpunkten in einem gewissen Bereich schwankte. Die aus den ARRHENIUS-Geraden ermittelten Aktivierungsenergien, Häufigkeitsfaktoren sowie die Geschwindigkeitskonstanten bei  $1050^\circ C$  sind in Tab. 4, Spalte 2 bis 5 wiedergegeben.

Die Aktivierungsenergien, die mit einer Meßgenauigkeit von etwa  $\pm 5$  kcal/mol bestimmt werden konnten, lagen im Bereich von 81 bis 93 kcal/mol. Nimmt man unter Berücksichtigung der Meßfehler an,

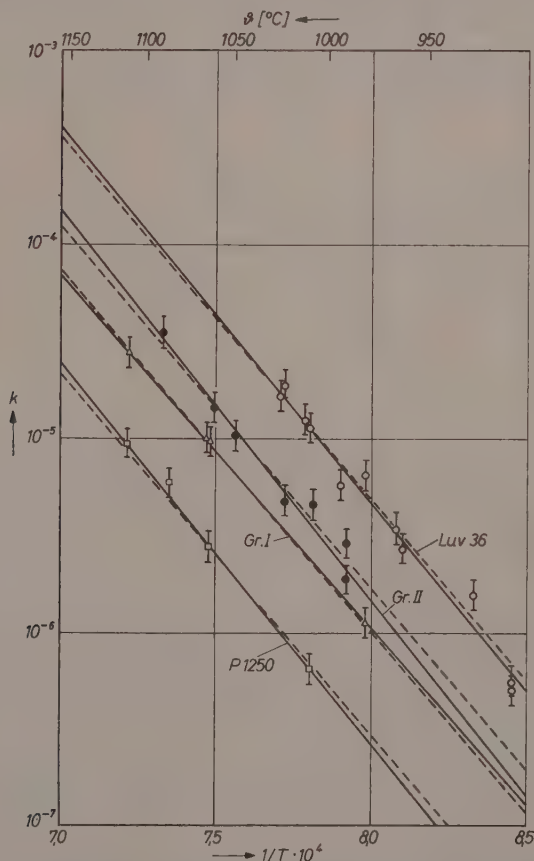


Abb. 20. ARRHENIUS-Geraden zur Bestimmung der Aktivierungsenergien (Ruße und Graphite)



daß die Aktivierungsenergie für alle untersuchten Kohlen gleich ist, so ergibt sich als mittlerer Wert 86 kcal/mol in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen<sup>43, 45</sup>. Die für diese Aktivierungsenergie zu erwartenden ARRHENIUS-Geraden sind in Abb. 19 und 20 gestrichelt eingezeichnet.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 1050 °C wurden die Häufigkeitsfaktoren für eine einheitliche Aktivierungsenergie von 86 kcal/mol neu berechnet (Tab. 4, letzte Spalte). Diese Werte schwanken um etwa eine Zehnerpotenz. Die Genauigkeit hängt hier im wesentlichen von der Oberflächenbestimmung ab. Eine Beziehung der Häufigkeitsfaktoren zu den gemessenen Strukturdaten ist nicht mit Sicherheit festzustellen. Immerhin fällt auf, daß die beiden Kohlen mit der

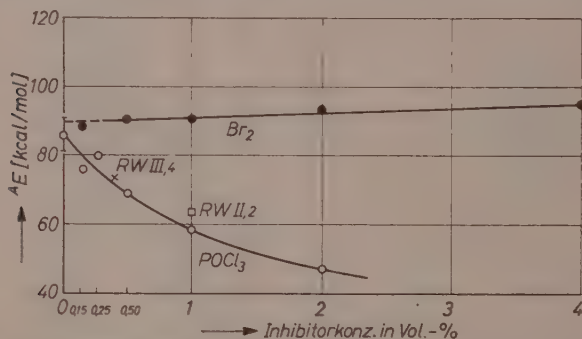


Abb. 21. Die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Konzentration der Inhibitoren  $POCl_3$  und  $Br_2$  bei der Vergasung von Graphit II, RW II, 2 und RW III, 4 (reversibler Effekt)

größten Oberfläche, die Aktivkohle und der Acetylenruß P 1250, einen sehr kleinen Häufigkeitsfaktor haben, während Kohlen mit geringer Oberfläche wie RW III, 3; RW I, grob und RW III, 2 die höchsten  $H$ -Werte aufweisen. Der große Häufigkeitsfaktor für den Gasruß Luv 36 dürfte auf einen katalytischen Einfluß von Aschebestandteilen zurückzuführen sein.

Die Aktivierungsenergie konnte während der reversiblen Beeinflussung durch  $POCl_3$  und  $Br_2$ , wie schon erwähnt, aus den in Abb. 13 und 14 dargestellten Versuchen bestimmt werden. Für die Auswertung wurden die sich jeweils bei  $t = 150$  Minuten einstellenden Werte der  $CO$ -Konzentration herangezogen. Wie aus Abb. 21 zu ersehen, nahm die Aktivierungsenergie von 86 kcal/mol bei der Vergasung mit reinem

$\text{CO}_2$  auf 59 kcal/mol bei Zusatz von 1 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  und weiter auf 47,5 kcal/mol bei Zusatz von 2 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  ab. Bei der Zugabe von  $\text{Br}_2$  stieg dagegen die Aktivierungsenergie geringfügig auf 95 kcal/mol bei 4 Vol.-% Bromzusatz an.

Die Fehlerbreite dieser Werte dürfte allerdings größer sein als bei der zuvor beschriebenen Bestimmung der Aktivierungsenergie der verschiedenen Kohlesorten, da für die Auswertung hier jeweils nur ein Wertepaar zur Verfügung stand. An der Kohle RW II, 2 (Gruppe C),

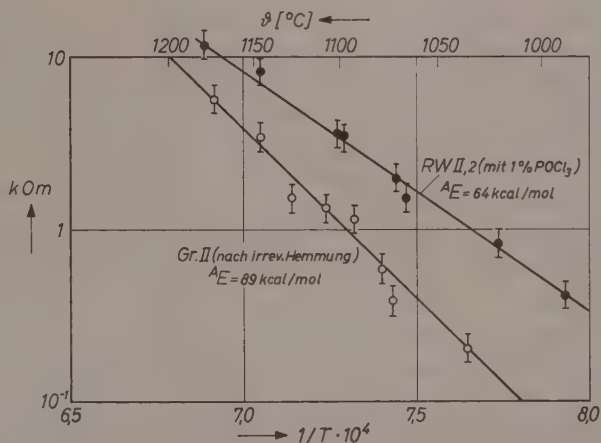


Abb. 22. ARRHENIUS-Geraden zur Ermittlung der Aktivierungsenergie bei der Vergasung der Spektralkohle RW II, 2 unter Zusatz von 1 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  (reversibler Effekt) und bei der Vergasung von Graphit II nach irreversibler Hemmung mit  $\text{POCl}_3$  (irreversibler Effekt)

die keinen irreversiblen Effekt zeigt, wurde daher zur Kontrolle die Reaktionsgeschwindigkeit während der reversiblen Behandlung mit 1 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  bei mehreren Temperaturen gemessen und in Abb. 22 die Größe  $k \cdot O \cdot m$  logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen. Die gefundene Aktivierungsenergie von 64 kcal/mol stimmte, wie man aus Abb. 21 erkennt, mit dem an Graphit gemessenen Wert von 59 kcal/mol befriedigend überein. Bei der Behandlung der Spektralkohle RW III, 4 mit 0,4 Vol.-%  $\text{POCl}_3$  ergab sich eine Aktivierungsenergie von 73 kcal/mol (vgl. Abb. 21), während sie bei der Zugabe einer vergleichbaren Menge  $\text{CCl}_4$  (0,3 Vol.-%) nur geringfügig, nämlich von 86 auf 81 kcal/mol, abnahm.

An Graphit wurde auch untersucht, ob die *irreversible* Vergiftung eine Änderung der Aktivierungsenergie zur Folge hat. Dazu wurden die in Abb. 13 und 14 aufgetragenen Versuchsreihen ausgewertet. Aus den Reaktionsgeschwindigkeiten bei  $t = 110$  Minuten ergab sich sowohl nach Zusatz von  $POCl_3$  als auch von  $Br_2$  für die Aktivierungsenergie ein Wert von 86 kcal/mol. In einem ergänzenden Versuch an Graphit II, der in Abb. 22 dargestellt ist, wurde dieses Ergebnis durch Messung der  $CO$ -Ausbeuten bei mehreren Temperaturen noch einmal überprüft. Dazu wurde die Graphitprobe zunächst eine halbe Stunde lang vorabgebrannt und anschließend durch Zugabe von 1 Vol.-%  $POCl_3$  irreversibel gehemmt. Nach dem Abschalten der  $POCl_3$ -Zufuhr wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit mit reinem  $CO_2$  für konstantes  $O \cdot m$  gemessen. Die ARRHENIUS-Gerade ergab eine Aktivierungsenergie von 89 kcal/mol. Innerhalb der Fehlergrenze stimmt auch dieser Wert mit der Aktivierungsenergie vor der irreversiblen Hemmung überein. Beim irreversiblen Effekt wurde demnach die Aktivierungsenergie nicht geändert, sondern im wesentlichen nur der Häufigkeitsfaktor der BOUDOUARD-Reaktion herabgesetzt.

### Reversibler Effekt und Reaktionsmechanismus

Ein Reaktionsmechanismus, mit dem man die *reversible* katalytische Wirkung der Inhibitoren deuten kann, sollte darüber hinaus auch die starke Hemmung der BOUDOUARD-Reaktion durch Kohlenoxyd erklären. Bei der Ermittlung der Aktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren der untersuchten Kohleproben war im Vorhergehenden mit einer Reaktion 1. Ordnung gerechnet worden, um die Vergasungsversuche verhältnismäßig einfach auswerten zu können. Wie SEMECHKOVA und FRANK-KAMENETZKI<sup>47</sup>, GADSBY, LONG, SLEIGHTHOLM und SYKES<sup>48</sup>, REIF<sup>49</sup>, ERGUN<sup>50</sup>, MATZ<sup>45</sup> und HEDDEN<sup>17</sup> zeigen konnten, hängt die Reaktionsordnung infolge der Hemmung durch  $CO$  wesentlich von den Versuchsbedingungen ab. Ändert man die  $CO_2$ -Konzentration bei verschwindend kleinen oder konstant bleibenden  $CO$ -gehalten, so findet man Reaktionsordnungen, bezüglich  $CO_2$  zwischen 0 und 1, da-

<sup>47</sup> A. F. SEMECHKOVA und D. A. FRANK-KAMENETZKI, Acta physicochim. URSS 12 (1940) 879.

<sup>48</sup> J. GADSBY, F. J. LONG, P. SLEIGHTHOLM und K. W. SYKES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 193 (1948) 357.

<sup>49</sup> A. E. REIF, J. physic. Chem. 56 (1952) 785.

<sup>50</sup> S. ERGUN, J. physic. Chem. 60 (1956) 480.

gegen steigt die Reaktionsordnung auf weit über 1 an, wenn der  $CO$ -Gehalt mit steigender  $CO_2$ -Konzentration abnimmt. Die Abweichungen von der Reaktionsordnung 1 sind um so größer, je niedriger die Reaktionstemperatur ist. Die Meßergebnisse lassen sich geschlossen beschreiben, wenn man die Reaktionsgleichung 1. Ordnung in folgender Weise erweitert:

$$\frac{dn_{CO_2}}{dt} = -O \cdot m \cdot \frac{k_1 \cdot c_{CO_2}}{1 + k_2 \cdot c_{CO} + k_3 \cdot c_{CO_2}},$$

wobei jede der Größen  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  exponentiell von der Temperatur abhängt. Diese Formel wurde von MATZ<sup>45</sup> ausführlich diskutiert. Er konnte zeigen, daß es nicht möglich ist, aus der Gültigkeit dieser Beziehung auf irgendeinen bestimmten Reaktionsmechanismus zu schließen, da eine Vielzahl möglicher Mechanismen zu dieser Formel führt.

Die Vergiftung der BOUDOUARD-Reaktion durch Kohlenoxyd deutet auf eine chemische Adsorption des  $CO$  hin. Durch Adsorptionsmessungen bis zu Temperaturen von  $1200^\circ C$  konnte diese Vermutung experimentell bestätigt werden<sup>17</sup>. Der dabei gemessene Belegungsgrad reicht jedoch nicht aus, um die hemmende Wirkung des  $CO$  durch eine reine Blockierung der Kohlenstoffoberfläche zu erklären. Man muß deshalb annehmen, daß entweder die adsorbierten  $CO$ -Molekeln auch ihre Umgebung für den  $CO_2$ -Angriff vergiften, oder daß die  $CO_2$ -Vergasung nur an bevorzugten Stellen der Oberfläche abläuft und die chemische Adsorption des  $CO$  sich ebenfalls auf diese Zentren beschränkt. Die Versuche von MATZ<sup>45</sup> ergaben, daß aus dem Gasraum adsorbiertes  $CO$  in gleicher Weise hemmend wirkt wie  $CO$ , das direkt durch die Reduktion des  $CO_2$  an der Kohleoberfläche entstanden ist.

Der Mechanismus der BOUDOUARD-Reaktion ohne Inhibitorzusatz ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Man darf aber folgenden Ablauf als einigermaßen sicher annehmen.

Im ersten Schritt wird eine auf die Kohlenstoffoberfläche auftreffende  $CO_2$ -Molekel adsorbiert; das Kohlendioxyd im Gasraum steht mit dem chemisorbierten  $CO_2$  im Gleichgewicht:



(runde Klammern sollen den chemisorbierten Zustand bezeichnen, Molekeln im freien Gasraum werden ohne Klammern geschrieben). Dann dissoziiert die Molekel in eine chemisorbierte  $CO$ -Molekel ( $CO$ )

und in ein Sauerstoffatom, das sofort mit dem festen Kohlenstoff  $[C]$  zu einem Oberflächenoxyd  $[CO]$  reagiert:



(eckige Klammern sollen anzeigen, daß eine feste chemische Bindung mit dem Gitter vorliegt).

Im dritten Schritt wird das Oberflächenoxyd vom Kohlenstoffgitter abgespalten und entweder als chemisorbierte  $CO$ -Molekel angelagert oder sofort in den Gasraum „verdampft“:



Chemisorbierte  $CO$ -Molekeln stehen im Gleichgewicht mit dem Kohlenoxyd im Gasraum:



In der Frage, ob Schritt (II) oder (III) geschwindigkeitsbestimmend ist, gehen die Meinungen auseinander. Im Gegensatz zu SEMECHKOVA und Mitarbeiter<sup>47</sup> sowie ERGUN<sup>50</sup> nehmen wir an, daß der dritte Schritt, die Verdampfung der  $[CO]$ -Gruppe, *nicht* geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei der Zersetzung des Oberflächenoxyds als langsamstem Schritt müßte nämlich die Reaktion nach nullter Ordnung verlaufen. Außerdem ist die Aktivierungsenergie der BOUDOUARD-Reaktion um etwa 30 kcal höher als die der Verbrennung von Kohlenstoff mit Sauerstoff, bei der die Abspaltung von  $CO$ -Gruppen ebenfalls ein Schritt der Gesamtreaktion sein dürfte.

Wir sind der Meinung, daß Schritt (II) geschwindigkeitsbestimmend ist. Um die Inhibitoreffekte und die Hemmung durch  $CO$  deuten zu können, haben wir eine auf der elektronischen Wechselwirkung zwischen dem Kohlenstoffgitter und den chemisorbierten Molekeln beruhende Vorstellung entwickelt, die wir weiteren experimentellen Untersuchungen als Arbeitshypothese zugrunde legen wollen. Danach soll eine chemisorbierte  $CO_2$ -Molekel in eine chemisorbierte  $CO$ -Gruppe mit positiver Überschußladung  $(CO)^+$  und in ein  $[CO^-]$ -Oberflächenoxyd dissoziieren, dessen Sauerstoffatom infolge seiner großen Elektro negativität negativ polarisiert ist (vgl. Abb. 23).

Die Annahme, daß chemisorbiertes Kohlenoxyd am Kohlenstoff positiv polarisiert wird, ist naheliegend, da auch bei der Adsorption an



Wismut, das sich bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ähnlich wie Graphit verhält, ein Elektronenübergang vom  $CO$  zum Wismut stattfindet (SUHRMANN und WEDLER<sup>51</sup>). Die Geschwindigkeit der Dissoziation des adsorbierten  $CO_2$  ist abhängig von der Konzentration der Leitungselektronen im Kohlenstoffgitter. Nimmt deren Konzentration ab, so wird die Dissoziation des  $CO_2$ , da sie zur Bildung des Elektronendonators ( $CO$ ) führt, zunächst erleichtert; das  $O$ -Atom findet dagegen immer noch genügend Elektronen vor, um sich negativ aufzuladen. Erst bei sehr geringen Elektronenkonzentrationen dürfte die Dissoziationsgeschwindigkeit und damit die Geschwindigkeit der Reaktion



Abb. 23. Schema der Dissoziation einer  $CO_2$ -Molekel an der Kohlenstoffoberfläche.

wieder abnehmen, weil dann die Bildung des Oberflächenoxyds [ $CO \cdot$ ] erschwert wird. *Elektronenakzeptoren* in nicht zu hoher Konzentration sollten demnach die  $CO_2$ -Vergasung katalytisch beschleunigen, während man erwarten muß, daß *Donatoren* hemmend wirken.

Die Reaktionshemmung durch *Kohlenoxyd* ergibt sich hiernach aus der Donatorwirkung der chemisorbierten ( $CO$ )-Gruppen, die mit dem  $CO$  im Gasraum im Gleichgewicht stehen. Da mit wachsender  $CO$ -Belegung der Oberfläche die Konzentration der freien Elektronen im Gitter ansteigt, wird die Elektronenabgabe der  $CO$ -Molekeln mit wachsendem  $CO$ -Gehalt schwächer. Die Reaktionshemmung fällt daher bei kleinen  $CO$ -Konzentrationen verhältnismäßig sehr viel stärker ins Gewicht als bei hohen.

Setzt man dem Vergasungsmittel *Halogene* zu, so werden diese ebenfalls an der Oberfläche adsorbiert und dissoziieren weitgehend in Halogenatome, die infolge ihrer großen Elektronegativität als Akzeptoren wirken und die Reaktion beschleunigen. Die Akzeptorwirkung der Halogene konnte von HENNIG<sup>52</sup> durch Messung des HALL-Effektes an Graphit, dem geringe Mengen Brom und Chlor zugesetzt wurden, nachgewiesen werden. Die HALL-Konstante stieg beim Zusatz von

<sup>51</sup> R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) (im Druck).

<sup>52</sup> G. R. HENNIG, J. chem. Physics **20** (1952) 1443.

Halogen sofort an und erreichte z. B. schon oberhalb der geringen Konzentration von 2 Br-Atomen/1000 C-Atomen positive Werte, das heißt Graphit wurde zum *p*-Leiter. Messungen der magnetischen Suszeptibilität von Kohlenstoff bei der Adsorption von Chlor, Brom und Jod durch HENNIG und McCLELLAND<sup>53</sup> sowie durch JUZA und Mitarbeiter<sup>54, 55</sup> weisen ebenfalls auf eine Aufladung der Halogene hin.

Bei höherer Konzentration an chemisorbierten Halogenatomen nimmt die katalytische Wirkung wieder ab, weil dann einerseits die Bildung des Oberflächenoxyds  $[CO^-]$  erschwert wird und andererseits die größere Bedeckung zu einer gewissen Blockierung der Oberfläche für den  $CO_2$ -Angriff führt. Die Grenzkonzentration an Halogen im Gas, bei welcher der maximale beschleunigende Effekt auftritt, dürfte in Übereinstimmung mit dem Experiment in der Reihenfolge Chlor  $\rightarrow$  Brom  $\rightarrow$  Jod anwachsen, da sowohl die Elektronegativität als auch die Stärke der Chemisorption in dieser Reihenfolge abnimmt. Dem Experiment nach scheint die Grenzkonzentration bei Zugabe der Fluorverbindung höher als beim Chlor zu liegen. Dieses für Fluor nicht erwartete Ergebnis kann darauf beruhen, daß die Zersetzung des  $(CF_3CO)_2O$  wahrscheinlich nur zu einem geringen Anteil freien Fluors geführt hat, der außerdem durch die Reaktion mit der Quarzwand weiter herabgesetzt wurde.

Während die reinen Halogene als Elektronenakzeptoren auftreten, sind Phosphorchloridgruppen, die bei  $POCl_3$ - und  $PCl_3$ -Zusatz an der Kohlenstoffoberfläche chemisorbiert werden, Elektronendonatoren. Die nicht in Valenzbindungen beanspruchten Elektronen des Phosphors in diesen Gruppen bewirken eine Erhöhung der *n*-Leitfähigkeit des Gitters und damit die Hemmung der BOUDOUARD-Reaktion. Werden  $POCl_3$  bzw.  $PCl_3$  dem Vergasungsmittel in kleiner Konzentration zugegeben, so dissoziieren die Phosphorchloridgruppen an der Kohlenstoffoberfläche weitgehend, und man beobachtet die Katalyse von Chlor und Phosphor. Bei höheren Konzentrationen befinden sich genügend Phosphorchloridgruppen auf der Oberfläche, so daß die Hemmung infolge starker Donatorwirkung schließlich überwiegt.

Der dritte Schritt der Kohlenstoffvergasung, die Abspaltung des Oberflächenoxyds  $[CO^-]$ , dürfte durch Akzeptoren, insbesondere also

<sup>53</sup> G. R. HENNIG und J. D. McCLELLAND, J. chem. Physics **23** (1955) 1431.

<sup>54</sup> R. JUZA, P. SCHMIDT, A. SCHMECKENBECHER und P. JÖNCK, Naturwissenschaften **42** (1955) 124.

<sup>55</sup> R. JUZA und P. SCHMIDT, Chem. Ber. **89** (1956) 428.

durch adsorbierte Halogene, gefördert werden. Auf diese Möglichkeit einer Beschleunigung der Reaktion hat bereits FREY<sup>56</sup> im Anschluß an Überlegungen von LONG und SYKES<sup>57</sup> hingewiesen.

Der vorgeschlagene Mechanismus für die BOUDOUARD-Reaktion sollte sich in entsprechender Form auf die *Vergasung mit Wasserdampf* übertragen lassen. Die Reaktion  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  wird nach Untersuchungen von HINSHELWOOD, GADSBY, LONG und SYKES<sup>57,58,59</sup>, JOHNSTONE, CHEN und SCOTT<sup>60</sup> sowie VORTMEYER<sup>61</sup> durch Wasserstoff gehemmt. Diese Hemmung könnte ebenfalls durch die Donatorwirkung adsorbierter Wasserstoffatome erklärt werden. Versuche über den Einfluß von Inhibitoren auf die heterogene Umsetzung bei der  $H_2O$ -Vergasung sind bisher noch nicht durchgeführt worden.

Bei der Primärreaktion der *Kohleverbrennung* dürfte die Spaltung des chemisorbierten Sauerstoffs unter Bildung von Oberflächenoxydgruppen verlaufen:



oder



(vgl. ROSSBERG<sup>62</sup>). Sieht man diese Dissoziation des Sauerstoffs und die Bildung des Oberflächenoxyds als geschwindigkeitsbestimmend an, so sollten bei der Verbrennung Elektronenakzeptoren hemmend wirken. Umgekehrt müßte sich die Reaktion durch Akzeptoren beschleunigen lassen, wenn die  $[CO]$ -Verdampfung der langsamste Schritt der Verbrennung wäre. Messungen des Inhibitoreinflusses auf die Verbrennungsreaktion haben im untersuchten Temperaturbereich (bis zu etwa 800°C) bisher nur eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit ergeben (ARTHUR<sup>10</sup>, HEDDEN<sup>17</sup> und FREY<sup>56</sup>). Es ist jedoch möglich, daß bei diesen Untersuchungen eine irreversible Hemmung gemessen wurde, die einen reversiblen Effekt völlig überdeckte.

<sup>56</sup> H. M. FREY, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **228** (1955) 510.

<sup>57</sup> F. J. LONG und K. W. SYKES, J. Chim. physique **47** (1950) 361.

<sup>58</sup> J. GADSBY, C. N. HINSHELWOOD und K. W. SYKES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **187** (1946) 129.

<sup>59</sup> F. J. LONG und K. W. SYKES, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **193** (1948) 377.

<sup>60</sup> H. F. JOHNSTONE, C. Y. CHEN und D. S. SCOTT, Ind. Engng. Chem. **44** (1952) 1564.

<sup>61</sup> D. VORTMEYER, Diplomarbeit Hamburg 1956.

<sup>62</sup> M. ROSSBERG, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 952.

Wir hoffen, daß eine eingehende Prüfung der Inhibitorwirkung auf die heterogenen Umsetzungen von Kohlenstoff mit Sauerstoff und Wasserdampf weitere Aufschlüsse zum Verständnis des Mechanismus dieser Reaktionen und des Einflusses von Inhibitoren erbringen wird.

### Irreversible Hemmung und Kohlestruktur

Die untersuchten Kohleproben wurden in Tab. 2 nach ihrem Graphitierungsgrad geordnet. Nahezu parallel dazu verläuft auch die Kristallitgröße. Bezüglich des Einflusses der Inhibitoren ließen sich die Kohlen in Gruppen (vgl. Tab. 2) mit unterschiedlichem *irreversiblen* Effekt zusammenfassen. Bei den Kohlen der Gruppe A trat anscheinend eine irreversible Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Quantitativ ist die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten schwer anzugeben, da während eines Versuches die Kohlen schon weitgehend abgebrannt waren, und sich auch ein reversibler Effekt überlagert haben kann, der im allgemeinen nach Abschalten der Inhibitorzufuhr den Umsatz noch eine Zeitlang beschleunigte (bei  $POCl_3$  etwa 30 Minuten lang). Der Ruß Luv 36 (Gruppe B) wurde durch die Behandlung mit  $POCl_3$  irreversibel gehemmt; die Reaktionsgeschwindigkeit nahm etwa auf die Hälfte des normalen Wertes ab. Die Spektralkohlen ließen sich in drei Gruppen einteilen. Während bei den Kohlen der Gruppe C kein irreversibler Effekt auftrat, wurde die Geschwindigkeitskonstante bei Gruppe D etwa um den Faktor 1,5 bis 2,5 herabgesetzt. Eine verhältnismäßig starke Vergiftung wurde an der Spektralkohle RW III, 2 (Gruppe E) beobachtet, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit etwa auf  $1/5$  des normalen Wertes zurückging. Die stärkste Hemmung zeigte sich bei den Graphiten (Gruppe F), deren Geschwindigkeitskonstante nach Behandlung mit  $POCl_3$  um den Faktor 6 bis 7 und nach Zugabe von  $Br_2$  um etwa den Faktor 10 abnahm.

Wie seit langem bekannt, katalysieren *Aschebestandteile*, insbesondere Alkali- und Eisenoxyde, die Verbrennungs- und Vergasungsreaktionen des Kohlenstoffs erheblich (vgl. <sup>57</sup> und <sup>63-66</sup>). Es liegt

<sup>63</sup> C. KRÖGER, *Angew. Chem.* **52** (1939) 129.

<sup>64</sup> F. J. LONG und K. W. SYKES, *Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A* **215** (1952) 100.

<sup>65</sup> R. P. DONNELLY, R. BROADBENT und B. J. O'LEARY, *Fuel* **31** (1952) 418.

<sup>66</sup> Y. KAWANA, *Bull. chem. Soc. Japan* **27** (1954) 574; Referat in *Brennstoff-Chem.* **37** (1956) 28.

daher die Annahme nahe, daß wenigstens bei den nicht spektralreinen Kohlen solche anorganischen Verunreinigungen durch die Inhibitoren entfernt und die Kohlen dadurch reaktionsträger werden. Bei der irreversiblen Vergiftung von Koks war bereits vermutet worden, daß die Austreibung katalytisch wirksamer Verunreinigungen eine gewisse Rolle spielt<sup>67</sup>. Andererseits nahm die irreversible Hemmung, wie aus dem vorhergehenden Absatz ersichtlich, mit steigendem Graphitierungsgrad und wachsender Kristallitgröße im allgemeinen zu, so daß anscheinend auch zwischen der *Struktur* der Kohlen und dem irreversiblen Effekt ein Zusammenhang besteht.

Eine Ausnahme von der Regel: „Größere irreversible Hemmung mit zunehmender Graphitierung und Kristallitgröße“ machte der Ruß Luv 36, bei dem die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich zurückging, obwohl er nicht graphitiert war und aus kleinen Kristalliten bestand. Da es sich bei diesem Ruß um die aschereichste Kohleprobe handelte, nehmen wir an, daß hier die Entfernung katalytisch wirkender Bestandteile maßgebend war.

Auch bei der irreversiblen Hemmung der  $\text{CO}_2$ -Vergasung von Graphit mag die Entfernung von Aschebestandteilen durch die flüchtigen Halogene entscheidend gewesen sein. Dafür könnte ein Versuch sprechen, bei dem Graphit II mehrmals mit reinster, konzentrierter Salzsäure ausgekocht und anschließend mit Flußsäure abgeraucht wurde. Nach dem Auswaschen bis zur  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{F}^-$ -Ionenfreiheit wurde die Kohleprobe 30 Minuten lang bei  $1100^\circ\text{C}$  im Stickstoffstrom ausgeheizt und dann die Reaktionsfähigkeit bei  $1070^\circ\text{C}$  gemessen. Die Geschwindigkeit der BOUDOUARD-Reaktion ging dabei auf  $\frac{1}{4}$  des Wertes vor der Vorbehandlung zurück. Die  $\text{HCl}$ - und  $\text{HF}$ -Behandlung hatte also ebenfalls eine andauernde Hemmung zur Folge, wenn auch die Wirkung gas- bzw. dampfförmiger Inhibitoren, die etwa doppelt so groß war, nicht erreicht wurde. Ein sicheres Kriterium dafür, daß bei Graphit die Entfernung von anorganischen Katalysatoren für die Reaktionshemmung maßgebend war, stellte dieser Versuch allerdings nicht dar, weil an der Graphitoberfläche adsorbierte  $\text{Cl}^-$ - und  $\text{F}^-$ -Ionen, die durch den Waschprozeß nicht zu entfernen waren, bei den hohen Temperaturen vermutlich in der gleichen Weise wirkten wie die mit dem Vergasungsmittel zugegebenen Halogene und Halogenverbindungen.

Die Aschegehalte in den Spektralkohlen waren so gering, daß sie wohl keine merkliche Katalyse mehr hervorrufen konnten. Man muß daher annehmen, daß die Inhibitoren bei den spektralreinen Kohlen und wahrscheinlich auch bei Graphit einen für die Graphitstruktur

<sup>67</sup> E. WICKE, K. HEDDEN und M. ROSSBERG, 5. Weltkraftkonferenz Wien 1956, Bericht 87 E/12; BWK 8 (1956) 264.



spezifischen Hemmeffekt ausüben, über dessen Natur wir bisher nichts aussagen können. Die starke Hemmung bei der Spektralkohle RW III,2 deutet an, daß die Kristallitgröße dabei von größerer Bedeutung ist als der Graphitierungsgrad.

Herrn Professor Dr. E. WICKE möchten wir unseren besonderen Dank sagen für viele anregende Diskussionen und für kritische Durchsicht des Manuskripts. Der Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung, welche die Durchführung dieser Untersuchungen wesentlich erleichtert hat.

## The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents VI. Uranyl Chloride in the Water-Ethanol System \* \*\*

By

NEAL GOLDENBERG and EDWARD S. AMIS

Contribution from the Chemistry Department of the University of Arkansas,  
Fayetteville, Arkansas, USA.

With 8 figures

(Received June 1, 1959)

### Summary

Measurement of the conductance of uranyl chloride in the concentration range from  $5 \cdot 10^{-3}$  to  $2 \cdot 10^{-4}$  equivalents per liter at temperatures of 25.00, 35.00 and 45.00 °C were made in pure water, and in mixtures of approximately 20, 40, 60, 80 and 97 weight per cent ethanol. The equivalent conductance at infinite dilution ( $\Lambda_0$ ) for each of the solvents at each temperature was obtained by graphical extrapolation of the data. The equilibrium constant ( $K$ ) for the ion pair dissociation of the uranyl chloride in each solvent at each temperature was obtained from the same extrapolation of the data. In water solutions the conductance of the uranyl chloride was corrected for the conductance of the hydrogen ion at each concentration.

The dependence of  $\Lambda_0$  and of  $K$  upon temperature, viscosity, composition and dielectric constant are discussed.

### Introduction

This sixth in a series of studies of conductance of electrolytes in pure and mixed solvents is of interest since it involves a weak, bi-univalent electrolyte. The conductance of uranyl sulfate and of uranyl fluoride which are also weak electrolytes have been studied<sup>1,2</sup> in

\* The authors wish to thank the Atomic Energy Commission for Contract No. AT-(40-1)-2069 which made this research possible.

\*\* Presented before the 135th National Meeting of the American Chemical Society, Boston, Massachusetts, April, 1959.

<sup>1</sup> R. D. BROWN, W. B. BUNGER, W. L. MARSHALL and C. H. SECOY, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 1532.

<sup>2</sup> R. D. BROWN, W. B. BUNGER, W. L. MARSHALL and C. H. SECOY, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 1580.

water solutions. but a study of the uranyl chloride in water, ethanol and water-ethanol mixtures, seemed to be of interest since the influence of solvent composition, viscosity, dielectric constant and temperature, not only on conductance, but also upon the ion-pair dissociation could be investigated.

### Experimental

Weighings, temperature control, and measurements of conductivities of solutions and viscosities, densities and compositions of solvents were made in the manner and to the same degree of accuracy as described by FOSTER and AMIS<sup>3</sup>.

The dielectric constants of the solvents were taken from ÅKERLOF<sup>4</sup>.

A uranyl chloride stock solution was prepared by partially distilling a solution of C. P. uranyl nitrate in concentrated hydrochloric acid while chlorine gas was slowly bubbled through the solution. When the solution in the distilling flask had reached a sufficiently low level more hydrochloric acid was added and the distillation and bubbling of chlorine gas through the solution continued. This treatment was continued until the brucine test<sup>5</sup> indicated that the solution contained no nitrate.

Samples of the solution were withdrawn from the distillation flask and the ratio of chloride to uranium determined. The chloride was determined by precipitating as the silver salt<sup>6</sup> and uranium by heating to  $U_3O_8$ <sup>7</sup>. If the ratio of chloride to uranium was greater than two, the solution was distilled further with the addition of distilled water but omitting the chlorine gas. The distillation was continued until the ratio of chloride to uranium was shown to be two by analysis. When the ratio of chlorine was shown by analysis to be less than two, more hydrochloric acid was added to the solution and distillation continued until analysis gave a chloride to uranium ratio of two to one. A

<sup>3</sup> N. G. FOSTER and E. S. AMIS, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **3** (1955) 365.

<sup>4</sup> G. C. ÅKERLOF, *J. Amer. chem. Soc.* **54** (1932) 4125.

<sup>5</sup> FRITZ FEIGL, "Spot Tests", Vol. I, Edition IV, Elsevier Publishing Company, New York (1954), p. 300.

<sup>6</sup> I. M. KOLTHOFF and E. B. SANDELL, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Edition 3, MacMillan Co., New York (1952), p. 302-308.

<sup>7</sup> "Scott's Standard Methods of Chemical Analysis", N. H. FURMAN, Editor, Vol. I, Edition 5, D. Van Nostrand Co., New York (1939).

somewhat similar procedure is given in the literature<sup>1</sup> for the preparation of a stock solution of uranyl sulfate. The uranium salt used was spectroscopically pure.

The conductivity water used had a specific conductance of  $3 \cdot 10^{-7}$  to  $5 \cdot 10^{-7}$  mhos. This compared well with the values of  $2 \cdot 10^{-7}$  to  $5 \cdot 10^{-7}$  mhos reported by FOSTER and AMIS<sup>8</sup>. The ethanol used in this investigation had a specific conductance of  $4.7 \cdot 10^{-8}$  mhos which was somewhat better than the specific conductance  $5.30 \cdot 10^{-8}$  to  $1.00 \cdot 10^{-7}$  reported by WHORTON and AMIS<sup>9</sup> for ethanol purified in the same manner, that is by the method described by SMITH<sup>10</sup>. The refractive index of the alcohol was 1.35928 at 25.00°C. SMITH and BONNER<sup>11</sup> reported 1.35929. The viscosity of the alcohol was 0.0107 which agreed exactly with the value reported by DOLIAN and BRISCOE<sup>12</sup>. The density of the alcohol was found to be 0.7848 g/cm<sup>3</sup>. ONSAGER<sup>13</sup> reported 0.78506 g/cm<sup>3</sup>.

### Stability of Uranyl Chloride Solutions

Water solutions of uranyl chloride were found to be stable indefinitely. However, mixed water-ethanol solutions were found in the concentration range studied to deposit a thin white film on the containing vessel after a certain lapse of time depending on the proportion of ethanol in the mixed solvent. The minimum stability in the solvents studied occurred at 20.2 weight per cent ethanol as is shown in Table I. The conductance of a solution was constant up until decomposition set in and then the conductance slowly increased. Hence, the conductance of the 20.2 weight per cent ethanol solution had to be measured as soon as possible after preparation in order to insure a correct value. All solutions in this solvent were prepared individually and their conductances were measured well within the two hour time limit for initial decomposition. The length of time permitted before decomposition of the other solution gave more leeway in making measurements, but in all cases, time limits were carefully observed and a large safety

<sup>8</sup> N. G. FOSTER and E. S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 360.

<sup>9</sup> RAYBURN WHORTON and E. S. AMIS, Z. physik. Chem. Neue Folge 8 (1956) 10.

<sup>10</sup> E. L. SMITH, J. chem. Soc. [London] 1927, 1288.

<sup>11</sup> T. E. SMITH and R. F. BONNER, Analytic Chem. 24 (1925) 517.

<sup>12</sup> F. F. DOLIAN and H. L. BRISCOE, J. physik. Chem. 41 (1937) 1129.

<sup>13</sup> L. ONSAGER, Physik. Z. 27 (1926) 388; 28 (1928) 277.

Table I. *Time of Stability of Water-Ethanol Solutions of  $2 \cdot 10^{-3}$  Molar Uranyl Chloride*

Weight Per Cent Ethanol in Solvent	Time in Hours for First Appearance of Decomposition
0.0	No observed precipitate
20.2	2
41.0	27
58.8	38
82.8	48
97.5	144

factor allowed. It is planned to try to secure enough of the white precipitate to make a microanalysis of its composition. The white precipitate did not form in concentrated solutions. The precipitate was insoluble in acetone and acetic acid but was soluble in 12*N* hydrochloric acid and slightly soluble in ethanol.

### Data and Discussion

The data for the equivalent conductance of uranyl chloride at various concentrations in each of the solvents at each temperature are recorded in Table II. In Fig. 1, 2 and 3 are given plots of the equivalent conductance,  $\Lambda$ , versus the square root of the concentration of uranyl chloride. The change in the slopes of the curves in going from water to solvents increasingly rich in ethanol is to be noted.

The shapes of the curves indicate that uranyl chloride is a weak electrolyte. BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>1</sup> found uranyl sulfate to be a weak electrolyte; and these same authors<sup>2</sup> found uranyl fluoride to be a very weak electrolyte. The value of  $\Lambda_0$  for uranyl chloride could not be obtained by extrapolation of the  $\Lambda$  vs  $\sqrt{C}$  curves and other methods which deal with weak electrolytes had to be resorted to in order to evaluate  $\Lambda_0$  and other desired quantities.

The KRAUS-BRAY<sup>14</sup> method was used to evaluate  $\Lambda_0$  for pure water as a solvent. However, data in other solvents showed deviations from linearity and the SHEDLOVSKY method<sup>15</sup> was resorted to in pure water and other solvents in order to evaluate both  $\Lambda_0$  and the dissociation constant. The SHEDLOVSKY method in the case of bi-univalent electrolytes requires a knowledge of the transference number of the chloride ion in the uranium salt. If  $\Lambda_0$  could be determined to a good first

<sup>14</sup> C. A. KRAUS and W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 1315.

<sup>15</sup> T. SHEDLOVSKY, J. Franklin Inst. **225** (1938) 739.



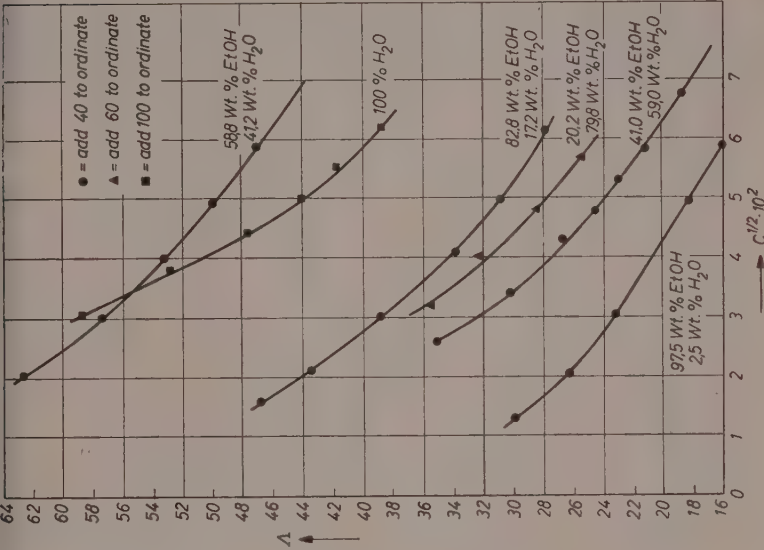


Fig. 2. Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  at  $35^\circ C \pm 0.01$

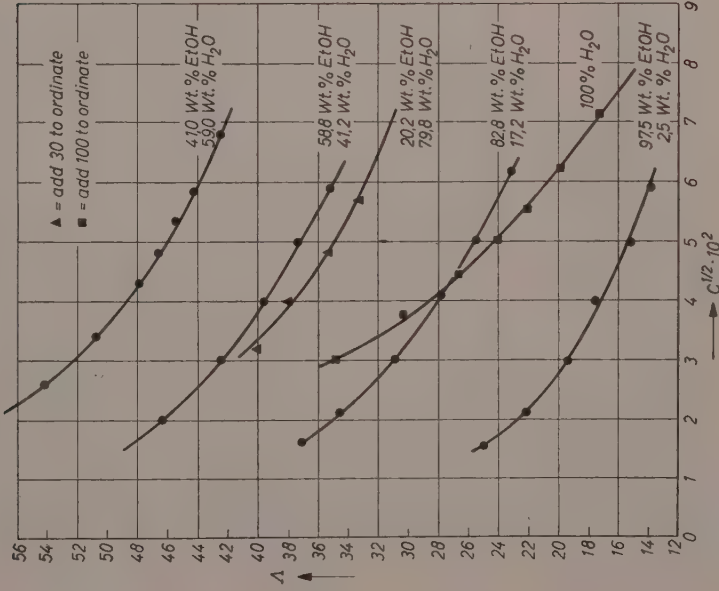


Fig. 1. Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  at  $25^\circ C \pm 0.01$

5\*

approximation it would be possible to determine the transference number of chloride ion in pure water and pure ethanol from the ionic conductances in these solvents of chloride ion given in the literature. Various methods were tried to find a good first approximation of  $\Lambda_0$ .

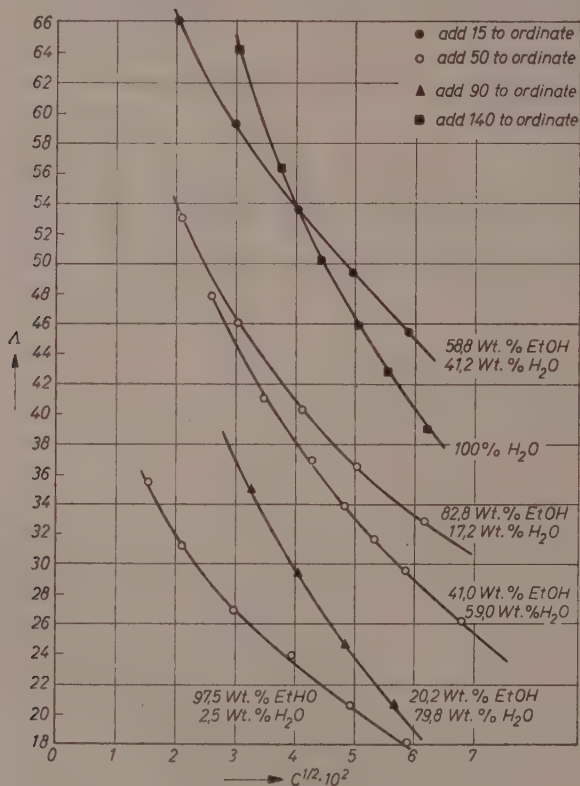


Fig. 3. Equivalent Conductance of  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  at  $45^\circ\text{C} \pm 0.01$

Plots of  $\log \Lambda$  versus  $\sqrt{C}$  are straight, though at present there is no theoretical explanation for this type of plot. This method appears to be a good beginning for an empirical approach for the determination of  $\Lambda_0$  for a weak electrolyte. Further investigations will be carried out using this method on uni-univalent electrolytes. Table III offers a comparison of the  $\Lambda_0$  values determined by this method to the values determined by the method of SHEDLOVSKY using successive approximations.

Table II. *The Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  in  $H_2O$* 

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $25^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $3.47 \cdot 10^{-7}$	
a	51.071	7.15	117.2
b	38.713	6.22	119.8
c	30.573	5.53	122.1
d	25.196	5.02	124.0
e	19.686	4.44	126.7
f	15.184	3.90	130.3
g	9.177	3.03	134.8
Temperature $35^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $4.56 \cdot 10^{-7}$	
a	50.915	7.14	145.4
b	38.595	6.21	148.8
c	30.480	5.52	151.9
d	25.119	5.01	154.2
e	19.626	4.43	157.7
f	15.138	3.88	162.8
g	9.149	3.02	168.6
Temperature $45^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $5.28 \cdot 10^{-7}$	
a	50.720	7.12	174.9
b	38.447	6.20	179.3
c	30.363	5.51	183.1
d	25.023	5.00	186.0
e	19.550	4.42	190.5
f	15.080	3.88	196.5
g	9.113	3.02	204.4

*The Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  in 20.2 weight  
per cent EtOH-79.8 per cent  $H_2O$*

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $25^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $2.97 \cdot 10^{-7}$	
a	32.789	5.72	63.10
b	23.466	4.85	65.15
c	17.331	4.16	67.96
d	10.350	3.22	70.00
e	2.680	1.64	84.86
Temperature $35^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $3.93 \cdot 10^{-7}$	
a	32.626	5.71	85.43
b	23.349	4.83	88.36
c	17.245	4.15	92.33
d	10.299	3.21	95.52

Table II (Continued)

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $45^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $4.83 \cdot 10^{-7}$
a	32.439	5.69	110.4
b	23.216	4.82	114.7
c	17.146	4.14	119.7
d	10.240	3.19	124.6

*The Equivalent Conductance of  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in 41.0 per cent  
EtOH by weight*

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $2.19 \cdot 10^{-7}$
a	63.468	7.97	41.30
b	46.504	6.82	42.64
c	34.411	5.85	44.22
d	28.599	5.35	45.53
e	23.326	4.83	46.71
f	18.553	4.31	48.70
g	11.704	3.42	50.72
h	6.926	2.63	54.20

Temperature $35^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $3.39 \cdot 10^{-7}$
a	62.984	7.94	56.76
b	46.149	6.79	58.80
c	34.149	5.84	61.10
d	28.380	5.33	62.75
e	23.148	4.81	64.49
f	18.411	4.29	67.18
g	11.615	3.41	70.07
h	6.873	2.62	74.97

Temperature $45^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $4.07 \cdot 10^{-7}$
a	62.473	7.91	73.51
b	45.774	6.77	76.28
c	33.872	5.82	79.39
d	28.150	5.31	81.65
e	22.960	4.80	83.75
f	18.262	4.28	86.91
g	11.520	3.39	91.28
h	6.817	2.61	97.90

Table II (Continued). *The Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  in 58.8 per cent weight EtOH*

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$\Lambda_{obs}$
Temperature $25^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $8.12 \cdot 10^{-8}$	
a	34.846	5.90	35.19
b	24.905	5.00	37.33
c	16.047	4.00	39.58
d	9.098	3.02	42.42
e	4.140	2.02	46.26
Temperature $35^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $1.11 \cdot 10^{-7}$	
a	34.528	5.87	47.07
b	24.678	4.97	50.07
c	15.901	3.99	53.21
d	9.015	3.00	57.26
e	4.102	2.02	62.62
Temperature $45^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $1.41 \cdot 10^{-7}$	
a	34.203	5.85	60.46
b	24.445	4.94	64.48
c	15.750	3.97	68.82
d	8.930	2.98	74.38
e	4.063	2.03	81.09

*The Equivalent Conductance of  $UO_2Cl_2$  in 82.8 per cent weight EtOH*

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$\Lambda_{obs}$
Temperature $25^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $6.92 \cdot 10^{-8}$	
a	38.100	6.17	23.15
b	25.045	5.00	25.46
c	16.911	4.11	27.76
d	9.172	3.03	31.43
e	4.514	2.12	34.69
f	2.665	1.64	37.08
Temperature $35^\circ C \pm 0.01^\circ C$		L solvent $8.12 \cdot 10^{-8}$	
a	37.800	6.15	27.86
b	24.847	4.98	30.82
c	16.777	4.10	33.85
d	9.099	3.02	38.72
e	4.479	2.12	43.35
f	2.644	1.61	46.70



Table II (Continued)

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $45^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $9.32 \cdot 10^{-8}$
a	37.397	6.12	32.76
b	24.583	4.96	36.47
c	16.599	4.07	40.29
d	9.003	3.00	46.56
e	4.431	2.10	52.89
f	2.616	1.61	57.41

*The Equivalent Conductance of  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  in 97.5 per cent weight EtOH*

Solution	$C \cdot 10^4$	$\sqrt{C} \cdot 10^2$	$A_{obs}$
Temperature $25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$			L solvent $4.53 \cdot 10^{-8}$
a	34.983	5.92	13.80
b	24.818	4.98	15.33
c	16.138	4.01	17.54
d	9.438	3.06	19.41
e	4.511	2.12	22.16
f	2.475	1.58	24.98

Temperature $35^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{T}$			L solvent $5.72 \cdot 10^{-8}$
a	34.611	5.88	16.04
b	24.554	4.96	17.94
c	15.966	4.00	20.72
d	9.338	3.05	23.07
e	4.463	2.12	26.48
f	2.475	1.58	29.91

Temperature $45^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{T}$			L solvent $6.92 \cdot 10^{-8}$
a	34.239	5.85	18.09
b	24.290	4.93	20.59
c	15.794	3.97	24.04
d	9.238	3.03	26.98
e	4.415	2.10	31.22
f	2.423	1.55	35.38

Using the values of 76.34 mhos<sup>16</sup> and 24.3 mhos<sup>17</sup> for the ionic conductance of the chloride ion in water and ethanol, respectively, and  $\Lambda_0$  values for uranyl chloride obtained as described above, the transference numbers of the chloride ion were calculated. The  $\Lambda_0$  value for uranyl chloride in pure ethanol was obtained by extrapolation of the data in Table III to pure ethanol. The transference numbers for chloride ion in uranyl chloride at 25°C for pure water and pure ethanol solvents were 0.495 and 0.829, respectively. These same values were used at the other temperatures, also, since the transference number as calculated above showed little dependence on temperature and also more importantly, the ionic conductance of chloride ion in pure ethanol was not available at 35° and 45°C. Since

Table III. Comparison of Results of First Approximation of  $\Lambda_0$  to final  $\Lambda_0$ 

Weight Per Cent EtOH	First Approximation	° Final
25 °C		
0	148.6	147.0
20.2	80.0	77.5
41.0	61.0	58.6
58.8	51.5	51.8
82.8	43.4	44.7
97.5	30.0	33.8
35 °C		
0	185.9	184.6
20.2	123.0	106.4
41.0	85.0	81.4
58.8	70.3	69.8
82.8	56.2	57.4
97.5	40.0	42.4
45 °C		
0	230.1	225.3
20.2	140.0	139.8
41.0	107.5	106.5
58.8	93.0	91.5
82.8	70.9	73.7
79.5	48.0	53.3

<sup>16</sup> D. A. MACINNES, T. SHEDLOVSKY and L. G. LONGSWORTH, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2758.

<sup>17</sup> M. BARAK and H. HARTLEY, Z. physik. Chem. **165** (1933) 272.

no data were available for mixed solvents, it was assumed a linear relationship existed and the transference number of the chloride ion in the mixed solvents were obtained by interpolation. Tests showed that calculations using the Onsager theory are not sensitive to small changes in transference numbers. Therefore, our method of calculating the transference numbers in mixed solvents was thoroughly justified.

Knowing for each solvent an approximate value for  $\Lambda_0$  for the uranyl chloride and the transference number  $t_{Cl^-}^0$  for the chloride ion, all the quantities necessary for obtaining the most acceptable value of  $\Lambda_0$  and of  $K$  from the SHEDLOVSKY equation were available. The equation is:

$$\frac{1}{\Lambda S(z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{C \Lambda S(z) f^2}{K \Lambda_0^2} \quad (1)$$

where

$$S(z) = (z/2 + \sqrt{1 + (z/2)^2})^2 \quad (2)$$

$$z = \gamma \sqrt{C \Lambda / \Lambda_0^{3/2}} \quad (3)$$

and  $\gamma$ , the ONSAGER coefficient is

$$\frac{4.5420 \cdot 10^6 \Lambda_0}{(1 + t_0^- + 0.8165 \sqrt{1 + t_0^-}) (DT)^{3/2}} + \frac{150.377}{(DT)^{1/2} \eta} \quad (4)$$

In these equations  $C$  represents the concentration of the electrolyte in equivalents per liter,  $f$  the activity coefficient and  $K$  is the dissociation constant for the weak electrolyte. The rest of the factors have their usual significance.

$\Lambda_0$  was obtained from the intercept on the ordinate and  $K$  from the slope and intercept of the plot of  $1/\Lambda S(z)$  as ordinate versus  $C \Lambda S(z) f^2$  as abscissa. This better value of  $\Lambda_0$  was then used to repeat the calculations. This iterative procedure was continued until successive values of  $\Lambda_0$  did not vary by more than 0.05 mhos. The actual calculations were carried out on an I.B.M. 650 computer. Samples of the SHEDLOVSKY plot are shown in Fig. 4.

A plot of  $\Lambda_0$  versus weight per cent ethanol shows that with the first few per cent of alcohol added there is a sharp drop in conductance. This sharp drop with the first additions of alcohol could be due to the breaking up of the long water chains in the water structure, thus decreasing the GROTTHUS conduction of the hydrogen ions arising from hydrolysis of the uranyl chloride. This hydrolysis will be discussed more fully later. In the regions of intermediate alcohol addition

(approximately 10 to 80 weight per cent ethanol) the equivalent conductance decreases more gradually with increasing alcohol concentration. The data can possibly be explained on the basis of the gradual replacement of the water by ethanol in the solvation shells of the uranyl and chloride ions and the consequent partial repression of hydrolysis of the uranyl ion and decrease of hydronium ion concentration. In addition there was the possible effect of the increased frictional resistance offered to the motion through the solution of the larger volume uranyl and chloride ions produced as the larger molecular volume ethanol replaced the smaller molecular volume water in the solvation shell of the ions. The GROTHUS conduction effect could have exerted some influence in this region. The decrease in this region is apparently not related to the change in viscosity of the solvent with increasing weight per cent ethanol, since the viscosity increases out to about 47 weight per cent ethanol and then decreases with further ethanol addition.

The last few weight per cent of ethanol again accelerates the decrease in  $\Lambda_0$ . This could be due to the rapid exclusion of the remaining water from the solvation shell of the uranyl ion and consequent complete repression of the hydrolysis of the uranyl ion and practically effective disappearance of the hydronium ion. The increase in the size of the ions with increase in volume of their solvation shells could have continued to exert some influence.

The marked effect on  $\Lambda_0$  of the first few per cent of ethanol solvent is shown more strikingly by a plot of  $\Lambda_0$  versus the reciprocal of the dielectric constant  $D$ . At first the slopes of the curves are very steep, then become less steep at about  $D = 50$ , and finally become somewhat steeper again beyond  $D = 33$ . Following the precedent of BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>2</sup>, we have corrected the aqueous

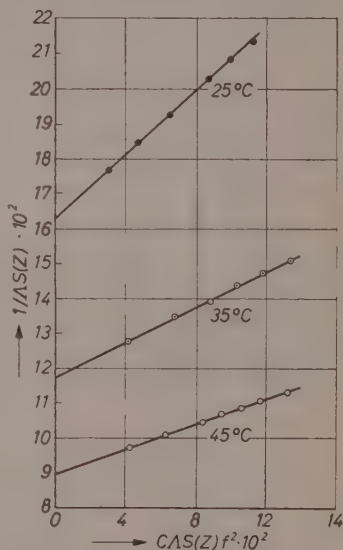


Fig. 4. Sample Shedlovsky Plot.  $UO_2Cl_2$  IN. 41 Weight per cent ethanol, 59 Weight per cent water

solutions for the hydrogen ion present as a result of hydrolysis, but have not attempted corrections for other possible ions present. The correction for the conductance of hydrogen ion gave a marked decrease in the conductance in aqueous solutions. Table IV gives for 25°C the various *pH* values determined using a BECKMAN, Model G, *pH* meter, of uranyl chloride aqueous solutions. The conductance of each solution before and after correction for the conductance of hydrogen ion are included in the table. The KRAUS-BRAY values for  $A_0$  uncorrected and  $A_0$  corrected for hydrogen ion conductance are given in the table, as are the KRAUS-BRAY and SHEDLOVSKY values of  $A_0$  and the dissociation constant *K* in water solution at 25°C. It is seen that the solutions of uranyl chloride are definitely acidic even when very dilute. The conductance correction ranges from about 15 to 20 per cent over the range of concentrations recorded, the correction increasing with increasing concentration. The correction for  $A_0$  found by the KRAUS-BRAY method was 29 per cent. BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>2</sup> found comparable corrections for hydrogen ion conductance in the case of uranyl fluoride.

BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>2</sup> applied the KRAUS-BRAY method<sup>18</sup> to aqueous solutions of uranyl fluoride. However, in mixed

Table IV. *Additional Properties of  $UO_2Cl_2$  in  $H_2O$  at 25°C*

$C_{UO_2Cl_2} \cdot 10^4$	<i>pH</i>	$A$ (Un- corrected for $H^+$ )	$A'$ (Corrected for $H^+$ )	KRAUS-BRAY	
				$A_0$ (Un- corrected for $H^+$ )	$A'_0$ (Corrected for $H^+$ )
51.071	3.62	117.2	100.9	151.1	107.2
38.713	3.68	119.8	101.0		
30.573	3.76	122.1	102.3		
25.196	3.81	124.0	102.5		
19.686	3.90	126.7	104.4		
15.184	3.95	130.3	104.6		

#### Comparison of SHEDLOVSKY and KRAUS-BRAY Methods

	KRAUS-BRAY	SHEDLOVSKY
$A_0$	151.1	147.0
<i>K</i>	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$1.44 \cdot 10^{-2}$

<sup>18</sup> C. A. KRAUS and W. C. BRAY, J. Amer. chem. Soc. **35** (1913) 1315.



solvents and in pure ethanol the KRAUS-BRAY plots for the conductance of uranyl chloride were not straight lines. Even in water the KRAUS-BRAY extrapolation gave a  $\Lambda_0$  which was 2.8 per cent greater than the value found by the SHEDLOVSKY method and gave a value of the dissociation constant that was almost 3.5 times as great as the value found by the latter method. See Table IV.

The dependence of  $\Lambda_0$  on the reciprocal of the absolute temperature is nearly linear. This is in agreement with the findings of AMIS and coworkers<sup>3,8,9</sup> in the case of other electrolytes. Plots of  $\Lambda_0$  versus  $1/T$

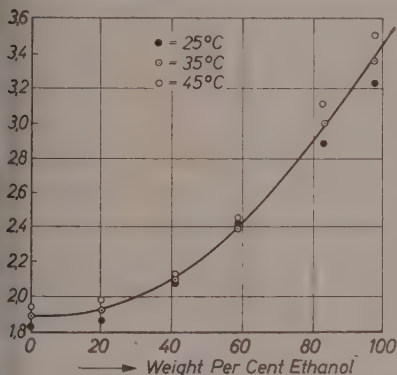


Fig. 5

Fig.5. Dependence of dissociation constant of  $UO_2Cl_2$  solvent Composition in the water-ethanol system

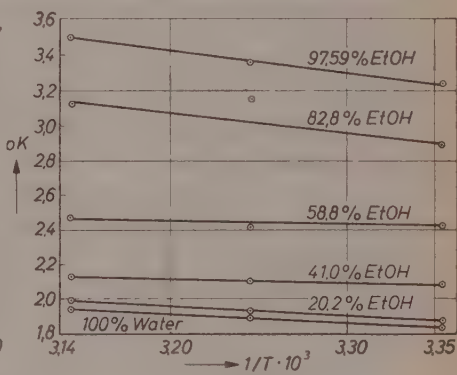


Fig. 6

Fig.6. Dependence of dissociation constant of  $UO_2Cl_2$  on Temperature in the water-ethanol System

have slopes which decrease in going from water to solvents of increasing alcohol content. This is also in agreement with the results of AMIS and coworkers<sup>3,8</sup>.

The relationship between equivalent conductance at infinite dilution  $\Lambda_0$  and viscosity is a finger like curve. FOSTER and AMIS<sup>3,8</sup> found these finger like curves for similar plots in the case of both potassium chloride and tetraethylammonium bromide in water-methanol solvents. In the case of the potassium chloride data, however, the tips of the finger occur where the values of  $\Lambda_0$  are lower than the values of  $\Lambda_0$  for either of the pure solvents. In the present data the values of  $\Lambda_0$  in the finger tip regions are above those in the pure ethanol. In both sets of data, the finger tip region occurs at all temperatures investigated in the region

of maximum viscosity of the solvents concerned. The product,  $\Lambda_0\eta$ , increases to a maximum before 41.0 weight per cent of ethanol in the solvent is reached. Beyond about 80 weight per cent ethanol the product drops precipitously with further ethanol addition.

It was assumed that the principal ionization of uranyl chloride was



in agreement with the proposed ionization of  $UO_2F_2$  by BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>2</sup>. Fig. 5 gives the dependence of  $pK$  on solvent composition. It is seen that  $pK$  is almost independent of temperature. It appears that the temperature dependence is somewhat greater at either end of the range of solvent composition, especially in the ethanol rich end. Fig. 6 confirms these assumptions since it is clear that the slopes of the  $pK$  versus  $1/T$  lines are greater for the water rich and ethanol rich than for the solvents of intermediate composition. Fig. 7 still more forcefully illustrates the change of the temperature dependence of  $pK$  with solvent composition. The curve shows a minimum at some point between 40 to 60 weight per cent ethanol, perhaps in the neighbourhood of 52 weight per cent. This is the composition region where the viscosity reaches a maximum for the water-ethanol system.

The dependence of  $pK$  on viscosity is somewhat similar to the  $\Lambda_0$  versus  $\eta$  curves. The points of the fingers correspond to the viscosity maximum of the water-ethanol system.

The DENNISON-RAMSEY equation<sup>19</sup>

$$-\log K = \frac{\varepsilon^2}{2.303 kaDT} \quad (5)$$

makes it possible to calculate the distance  $a$  between the centers of charge of the contacting ions, by setting the slope of the straight line obtained when  $-\log K$  (or  $pK$ ) is plotted against  $1/D$  equal to  $\varepsilon^2/(2.303 kaT)$  and solving for  $a$ . The terms in this equation have their usual meanings. The value of  $a$  should be of the order of a molecular magnitude if theory and data are in agreement.

A plot of  $pK$  versus  $1/D$  is given in Fig. 8. The values of  $a$  calculated as indicated above are 4.47, 4.32 and 4.19 Å at 25, 35 and 45°C, respectively. These are gratifying results with respect to the agreement of data and theory.

<sup>19</sup> J. T. DENNISON and J. B. RAMSEY, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 2615.

BROWN, BUNGER, MARSHALL and SECOY<sup>2</sup> using the KRAUS-BRAY Method found  $K$  to be about  $4.5 \cdot 10^{-5}$  for the dissociation of uranyl fluoride at  $25^\circ\text{C}$  in dilute aqueous solutions. These authors also, from data on uranyl fluoride corrected only for the conductance of hydrogen ions, found  $\lambda_{0, \text{UO}_2^{++}}$  to be 32 in water at  $25^\circ\text{C}$ .

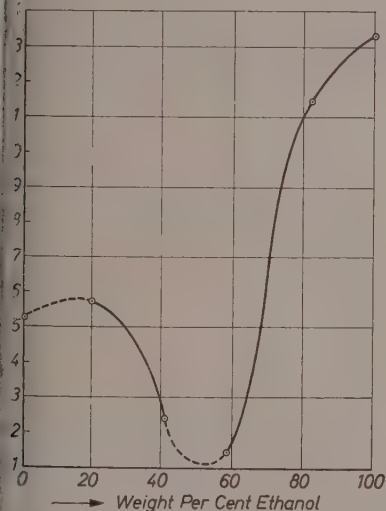


Fig. 7

Fig. 7. Temperature Dependence of  $pK$  Of  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  on the water-Ethanol System

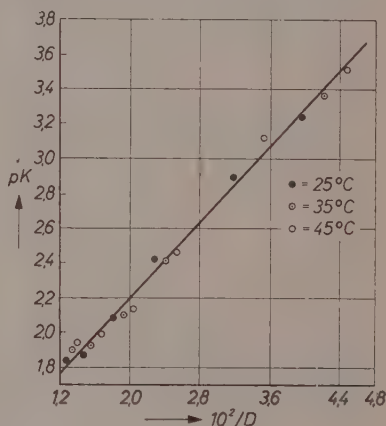


Fig. 8

Fig. 8. Dependence of dissociation constant on Dielectric constant in the Water-Ethanol System

If we take  $\lambda_{0, \text{Cl}^-}$  to be 76.34 in water at  $25^\circ\text{C}$  and take the corrected value of  $\Lambda_0$  from the KRAUS-BRAY calculation to be 107.2 (See Table IV) for uranyl chloride in the same solvent at the same temperature,  $\lambda_{0, \text{UO}_2^{++}}$  becomes 30.9. Our value for  $K$  for this solvent at this temperature and using the same method of extrapolation is  $5.0 \cdot 10^{-2}$ .

It is evident that the data presented here have not been fully exploited. Having shown the validity of the RAMSEY-DENNISON theory with respect to this data, it is possible to determine free energies, enthalpies, and entropies of dissociation. It is planned to present these data in a later paper.

### Acknowledgements

The authors are deeply indebted to Dr. J. SCROGGS, Mr. T. J. McNAMARA and Dr. K. STERN for their tireless efforts in writing the program for the I. B. M. computer, and to the I. B. M. Corporation for providing the use of the computer. Dr. K. STERN was also helpful in a number of discussions concerning this work.

Thanks are due Messrs. D. M. MATHEWS and J. D. HEFLEY for the preparation of the uranyl chloride solutions and to Mr. RAYBURN WHORTON who volunteered much helpful advice.

# Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen

## I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften

Von

A. MÜNSTER\* und K. SAGEL

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main  
Metall-Laboratorium der Metallgesellschaft AG., Frankfurt/Main

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 5. 59)

### Zusammenfassung

Die Theorie der molekularen Verteilungsfunktionen wird auf polykristalline feste Lösungen angewandt. Es wird gezeigt, daß mit Hilfe von in geeigneter Weise definierten Funktionen eine Beschreibung möglich ist, die weitgehend der fluider Phasen analog ist, indem die Paar-Korrelationsfunktionen nur noch von dem skalaren Abstand der Teilchen abhängen. In binären Systemen läßt sich die Korrelationsfunktion  $g_{12}$  röntgenographisch bestimmen. Ausdrücke für thermodynamische Funktionen werden in allgemeiner Form abgeleitet und für binäre Systeme explizit angegeben. Der Vergleich der mit Hilfe der Theorie aus röntgenographischen und thermodynamischen Messungen berechneten Integrale über die Korrelationsfunktionen  $g_{12}$  ergibt innerhalb der erreichten Genauigkeit der Daten befriedigende Übereinstimmung.

### Einleitung

Für die statistische Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften eines kondensierten Systems gibt es im Prinzip zwei Verfahren: Die Vorgabe eines molekularen Modells des Systems und die Methode der molekularen Verteilungsfunktionen. Beide haben gemeinsam, daß die thermodynamischen Eigenschaften nicht unmittelbar auf Moleküleigenschaften, sondern auf ein Bild der molekularen Struktur des Systems zurückgeführt werden. In der Theorie der flüssigen Phasen

---

\* Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.



sind beide Methoden mit Erfolg angewandt worden; wir gehen darauf an dieser Stelle nicht ein (vgl. z. B.<sup>1</sup>). Für kristalline Systeme ist dagegen bisher praktisch nur das Gittermodell verwendet worden. Diese Tatsache erklärt sich einmal daraus, daß dieses Modell unmittelbar auf den Ergebnissen der Röntgenanalyse beruht. Andererseits ist die Theorie der molekularen Verteilungsfunktion hier schwieriger durchzuführen als für fluide Systeme<sup>2</sup>. Die Erfolge des Gittermodells für kristalline Einkomponentensysteme (Theorie der spezifischen Wärme) sind bekannt. Wesentlich schwieriger liegen die Verhältnisse bei binären Mischkristallen mit statistischer Atomverteilung. Um hier die Rechnung durchführen zu können, muß man annehmen, daß sich die Verteilungsfunktionen der Gitterschwingungen und (bei Metallen) der Elektronen abseparieren lassen, so daß sich das Problem auf die Konfigurationsstatistik der Gitterplätze reduziert.

Dieses Modell liegt den Näherungsverfahren von BRAGG-WILLIAMS, BETHE (quasichemische Methode) und KIRKWOOD sowie der an die MAYERSche Kondensationstheorie sich anlehnenen Theorie von FUCHS zugrunde. Diese letztere Theorie ist in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> ausführlich diskutiert worden. Die Anwendbarkeit dieser Theorie auf das System Aluminium-Zink ist von MÜNSTER und SAGEL<sup>4</sup> sowie CORSEPIUS und MÜNSTER<sup>5</sup> untersucht worden. Dabei hat sich gezeigt, daß eine quantitative Wiedergabe der thermodynamischen Eigenschaften im Konzentrationsbereich von 0 bis 60 Atom-% Zn\* auf der Grundlage dieser Theorie nicht möglich ist. Dieses Beispiel kann insofern als repräsentativ gelten, als hier in dem genannten Konzentrationsbereich die Voraussetzungen der Theorie, soweit man dies überhaupt bei einer Legierung erwarten kann, erfüllt sind (nahezu gleiche Atomradien, Gültigkeit der KOPP-NEUMANNschen und VÉGARDSchen Regel). Man kann vielleicht vermuten, daß die in dem Modell gemachte Annahme von Zentralkräften kurzer Reichweite die Hauptursache der Diskrepanz ist<sup>5</sup>. Eine Verfeinerung des Modells wäre zwar im Prinzip möglich, bedingt aber, abgesehen von den mathematischen Schwierigkeiten, die Einführung neuer adjustierbarer Parameter. Dieser Weg erscheint daher von vornherein problematisch und wenig aussichts-

---

<sup>1</sup> A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956.

<sup>2</sup> J. E. MAYER, Annual Rev. Phys. Chem. 1 (1950) 175.

<sup>3</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 267.

<sup>4</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 296.

<sup>5</sup> H. CORSEPIUS und A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

reich. Im folgenden wird daher versucht, die Theorie der molekularen Verteilungsfunktionen auf das Problem der festen Lösungen anzuwenden. Die eigentliche Schwierigkeit liegt dabei in der Definition dieser Funktionen für polykristalline Systeme. Diese Frage wird in §2 ausführlich behandelt. Nachdem gezeigt ist, daß die hier definierten Funktionen die Normierungsrelationen der molekularen Verteilungsfunktionen erfüllen, kann die Ableitung der thermodynamischen Eigenschaften nach im Prinzip bekannten Methoden erfolgen (§4). Da die Korrelationsfunktion  $g_{12}$  röntgenographisch bestimmt werden kann (§3) und andererseits das Integral über diese Funktion sich aus thermodynamischen Messungen berechnen läßt, ist damit unmittelbar die Möglichkeit zur experimentellen Prüfung der Theorie gegeben. Dieselbe wird in §5 für das System *Al-Zn* durchgeführt und ergibt innerhalb der erreichbaren Genauigkeit befriedigende Übereinstimmung.

## 2. Molekulare Verteilungsfunktionen

Wir betrachten einen binären Mischkristall aus Atomen der Sorten 1 und 2. Es wird vorausgesetzt, daß mit hinreichender Genauigkeit

- a) ein HAMILTON-Operator konstruiert werden kann, der nur von den Kern-Koordinaten abhängt (adiabatische Näherung);
- b) die halbklassische Näherung der statistischen Mechanik gilt.

Das System befinde sich in einer bestimmten Konfiguration, deren Koordinaten wir mit  $\mathbf{q}_{ik}$  bezeichnen. Wir definieren nun eine Funktion der Kern-Koordinaten eines Atoms der Sorte  $k$  durch

$$\nu_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N_k} \delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q}). \quad (1)$$

wo  $N_k$  die Zahl der Atome der Sorte  $k$  und  $\delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q})$  die dreidimensionale Delta-Funktion ist. In analoger Weise definieren wir für Paare

$$\nu_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{\substack{i=1 \\ ik \neq jl}}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} \delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}_{jl} - \mathbf{q}'). \quad (2)$$

Daraus folgt sofort

$$\int \nu_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = N_k \quad (3)$$

und

$$\int \int \nu_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = N_k N_l - N_k \delta_{kl}. \quad (4)$$

Die Funktionen (1) und (2) mitteln wir mit Hilfe der großen kanonischen Gesamtheit, wobei wir den Anfangspunkt und die Orientierung der Koordinatenachsen in bezug auf den Kristall für alle Systeme der Gesamtheit gleich annehmen. Wir erhalten dann die molekularen Verteilungsfunktionen des Einkristalls

$$\varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \overline{v_k^{(1)}(\mathbf{q})}, \quad \varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \overline{v_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')} \quad (5)$$

mit

$$\int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \overline{N}_k, \quad \int \int \varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = \overline{N}_k \overline{N}_l - \overline{N}_k \delta_{kl}. \quad (6)$$

Wir setzen

$$\varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{\overline{N}_k}{V} g_k^{(1)}, \quad \varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \frac{\overline{N}_k \overline{N}_l}{V^2} g_{kl}^{(2)}. \quad (7)$$

Die Wahrscheinlichkeit, ein  $l$ -Atom an der Stelle  $\mathbf{q}_l$  zu finden, wenn bekannt ist, daß sich ein  $k$ -Atom an der Stelle  $\mathbf{q}_k$  befindet, ist

$$\varphi_{kl}^* = \frac{\varrho_{kl}^{(2)}}{\varrho_k^{(1)}} = \frac{\overline{N}_l}{V} \frac{g_{kl}^{(2)}}{g_k^{(1)}}, \quad (8)$$

wo  $\varrho_{kl}^{(2)}$  bzw.  $g_{kl}^{(2)}$  eine Funktion von  $\mathbf{q}$  und

$$\mathbf{r} = \mathbf{q} - \mathbf{q}' \quad (9)$$

ist. Funktionen von dem im vorstehenden beschriebenen Typ sind für einfache Kristallmodelle (Einkomponenten-Systeme) von SAROLÉA und MÜNSTER<sup>6</sup> berechnet worden. Sie sind jedoch für das hier interessierende Problem nicht ohne weiteres verwendbar, weil das Röntgendiagramm einer polykristallinen Probe nur eine eindimensionale FOURIER-Analyse zuläßt. Es ist daher notwendig, aus den obigen Ansätzen Funktionen zu entwickeln, die nur von einer skalaren Ortskoordinate abhängen.

Um die Abhängigkeit von  $\mathbf{q}_k$  zu beseitigen, mitteln wir  $\varphi_{kl}^*$  mit Hilfe der Funktion  $g_k^{(1)}$  über alle Lagen des Atoms  $k$  und definieren

$$\varphi_{kl} = \frac{1}{V} \int g_k^{(1)} \varphi_{kl}^* d\mathbf{q}, \quad (10)$$

wo  $\mathbf{r}_{kl}$  für die Integration ein konstanter Parameter ist. Die Bedeutung der  $\varphi_{kl}$  ergibt sich unmittelbar, wenn in nullter Näherung  $g_k^{(1)}$  mit der Gitterpunktfunktion identifiziert, also

$$g_k^{(1)} = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{q}_j^* - \mathbf{q}). \quad (11)$$

<sup>6</sup> L. SAROLÉA und A. MÜNSTER, Mol. Phys. (im Druck); unveröffentlicht.

gesetzt wird, wo  $\mathbf{q}_j^*$  der Ortsvektor des  $j$ -ten Gitterpunktes und  $N$  die Gesamtzahl der Gitterpunkte ist.  $q_{kl}$  ist dann die Wahrscheinlichkeitsdichte, im vektoriellen Abstand  $\mathbf{r}_{kl}$  von einem Atom  $k$ , das sich auf einem Gitterplatz befindet, ein  $l$ -Atom anzutreffen. Die in Gl. (10) berücksichtigte thermische Bewegung des Atoms  $k$  bewirkt eine gewisse Verschmierung dieser Funktion, die jedoch ihren wesentlichen Charakter nicht ändert. Aus der Definition der  $q_{kl}$  folgt

$$\varphi_{kl} = 0 \quad \text{für} \quad \mathbf{r}_{kl} = 0. \quad (12)$$

Wir setzen voraus, daß

$$\lim_{\mathbf{r}_{kl} \rightarrow \infty} g_k^{(1)} q_{kl}^* = \frac{\bar{N}_l}{V} g_k^{(1)} g_l^{(1)} \quad (13)$$

ist und daß  $g_k^{(1)} q_{kl}^*$  in dem einer Elementarzelle entsprechenden Bereich der Variablen  $\mathbf{q}$  gleichmäßig gegen diesen Limes konvergiert. Dann gilt wegen Gl. (10)

$$\lim_{\mathbf{r}_{kl} \rightarrow \infty} \varphi_{kl} = \frac{\bar{N}_l}{V} g_l^{(1)}. \quad (14)$$

Da  $g_{kl}^{(2)} = g_{lk}^{(2)}$  ist, folgt aus Gl. (8)

$$\bar{\varrho}_k g_k^{(1)} \varphi_{kl} = \bar{\varrho}_l g_l^{(1)} \varphi_{lk}, \quad (15)$$

wo  $\bar{\varrho}_k \equiv c_k$  und  $\bar{\varrho}_l \equiv c_l$  die mittleren molekularen Dichten sind. Aus Gl. (8) und (10) folgt

$$\varphi_{kl} = \bar{\varrho}_l \frac{1}{V} \int g_{kl}^{(2)} d\mathbf{q} \equiv \bar{\varrho}_l \langle g_{kl}^{(2)} \rangle. \quad (16)$$

Schließlich haben wir noch die Normierungsrelationen

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int g_k^{(1)} d\mathbf{q} = 1 \quad (17)$$

und

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \langle g_{kl}^{(2)} \rangle d\mathbf{r} = 1. \quad (18)$$

Man sieht nun leicht, daß die für das Weitere grundlegende Gl. (6) gültig bleibt, wenn wir  $g_{kl}^{(2)}$  durch  $\langle g_{kl}^{(2)} \rangle$  ersetzen. Es ist nämlich

$$\begin{aligned} \int \varrho_{kl}^{(2)} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' &= \bar{\varrho}_k \bar{\varrho}_l \int \int g_{kl}^{(2)} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \\ &= \bar{\varrho}_k \bar{\varrho}_l V \int \langle g_{kl}^{(2)} \rangle d\mathbf{r} \\ &= \bar{\varrho}_k \bar{\varrho}_l \int \int \langle g_{kl}^{(2)} \rangle d\mathbf{q} d\mathbf{q}' \\ &= \bar{N}_k \bar{N}_l - \bar{N}_k \delta_{kl}, \end{aligned} \quad (19)$$

da  $\langle g_{kl}^{(2)} \rangle$  nur von  $r_{kl}$ , aber nicht von  $q$  abhängt und die JAKOBISCHE Determinante der Transformation Eins ist.

Die bisherigen Formulierungen gelten für Einkristalle. Eine polykristalline Probe ist im Hinblick auf die molekulare Struktur heterogen, das heißt im strengen Sinne existieren keine molekularen Verteilungsfunktionen für das System als Ganzes. Vom Standpunkt der Thermodynamik ist dagegen ein solches System homogen, und seine thermodynamischen Eigenschaften sind innerhalb der Meßgenauigkeit von denen des Einkristalls nicht unterscheidbar\*. Es erscheint daher vernünftig, in der gleichen Näherung Funktionen zu konstruieren, welche diese Eigenschaften mit der molekularen Struktur verknüpfen, soweit dieselbe für das Gesamtsystem definierbar ist. Dazu setzen wir voraus, daß folgende Annahmen mit hinreichender Genauigkeit erfüllt sind:

a) Jeder Kristallit kann als thermodynamisches System betrachtet werden, für welches die molekularen Verteilungsfunktionen existieren und die Normierungsrelationen (17) und (18) erfüllen. Insbesondere muß die Lineardimension der Kristallite groß sein gegen die experimentell bestimmte Reichweite der Korrelation der lokalen Schwankungen.

b) Die Zahl der Kristallite ist so groß, daß die Verteilung der Orientierungen auf der Einheitskugel durch eine stetige Dichtefunktion dargestellt werden kann, die eine Konstante sein soll (Abwesenheit von Texturen).

c) Korrelationen der molekularen Verteilung zwischen verschiedenen Kristalliten können vernachlässigt werden.

Die auf den einzelnen Kristalliten bezogenen Größen bezeichnen wir mit dem Index  $\omega$ . Betrachten wir zunächst die Funktionen  $\varrho_k^{(1)\omega}$ , so unterscheiden sich dieselben für ein gegebenes Koordinatensystem durch die Orientierung der Kristallite, die Phasenkonstanten und die Lage der Stufenfunktionen, welche die Grenzen der Kristallite darstellen. Die Unterschiede in den Phasenkonstanten vernachlässigen wir, da sie für die hier interessierenden Messungen ohne Bedeutung sind\*\*. Da die zu konstruierende Funktion nicht im strengen Sinne die Struktur des Gesamtsystems abbilden soll, können wir im Ursprung, den wir

---

\* Das gilt in dieser Form nur für kubische Kristalle.

\*\* Dies wird insbesondere dadurch gerechtfertigt, daß auch reale Einkristalle nicht im strengen Sinne kohärent sind (Versetzungen!).



zweckmäßig in einen Gitterplatz legen, allen Stufenfunktionen den Wert 1 zuschreiben. Auf Grund dieser Festsetzungen definieren wir

$$\{\varrho_k^{(1)}(\mathbf{q})\} = \frac{1}{4\pi} \sum \varrho_k^{\omega} \Delta\omega, \quad (20)$$

wo  $\Delta\omega$  das Flächenelement der Einheitskugel ist. Aus Gl. (6) folgt

$$\frac{1}{4\pi} \sum \int \varrho_k^{\omega} d\mathbf{q} \Delta\omega = \sum \bar{N}_k^{\omega} = \bar{N}_k. \quad (21)$$

Gehen wir zur Grenze  $\Delta\omega \rightarrow 0$  über und setzen gleichmäßige Konvergenz voraus, so wird

$$\int \{\varrho_k^{(1)}(\mathbf{q})\} d\mathbf{q} = \frac{1}{4\pi} \int \int \varrho_k^{\omega} d\omega d\mathbf{q} = \bar{N}_k. \quad (22)$$

Die Gl. (6) bleibt somit für die durch Gl. (20) definierte kugelsymmetrische Funktion gültig. Dieselbe besitzt jedoch als Linearkombination von molekularen Verteilungsfunktionen nicht alle Eigenschaften derselben, weil die Größe

$$\{W_k^{(1)}\} = -kT \ln \{\varrho_k^{(1)}\} \quad (23)$$

nicht eine Linearkombination der  $W_k^{(1)}$  und somit auch nicht das Potential der auf ein Teilchen der Sorte  $k$  wirkenden Durchschnittskraft darstellt\*. Da aber in der kugelsymmetrischen Darstellung die molekulare Struktur für Entfernungen vom Ursprung  $> 10 \text{ \AA}$  praktisch nicht mehr zu erkennen ist, d.h.  $\{\varrho_k^{(1)}\}$  sich dann auf den Wert  $\varrho_k$  reduziert, kann die Funktion interpretiert werden als die Wahrscheinlichkeitsdichte, im skalaren Abstand  $r$  von einem auf einem beliebigen Gitterplatz gewählten Ursprung ein  $k$ -Atom zu finden. Diese Beschreibung ist für das ganze System gültig.

Eine analoge Überlegung kann man für die Funktion  $\langle g_{kl}^{(2)} \rangle$  durchführen. Wir definieren

$$\bar{\varrho}_k \bar{\varrho}_l \{\langle g_{kl}^{(2)} \rangle\} = \frac{\bar{\varrho}_k \bar{\varrho}_l}{4\pi} \sum \langle g_{kl}^{\omega} \rangle \Delta\omega. \quad (24)$$

---

\* Auf diese Schwierigkeit hat J. E. MAYER [J. chem. Physics **10** (1942) 629] zuerst hingewiesen. Er geht jedoch von dem umgekehrten Problem aus, nämlich der Tatsache, daß die allgemeine Lösung der Integralgleichungen für die molekularen Verteilungsfunktionen eine Linearkombination vom Typ der Gl. (20) ist und versucht zu zeigen, daß auch eine Lösung existiert, die einem Kristall fixierter Orientierung entspricht.

Da nach Voraussetzung c)

$$\Sigma (\overline{N_k N_l})^\omega = \overline{N_k} \overline{N_l} \quad (25)^*$$

ist, folgt wie oben

$$\overline{\varrho_k} \overline{\varrho_l} \int \int \{ \langle g_{kl}^{(2)} \rangle \} d\mathbf{q} d\mathbf{q}' = \overline{N_k} \overline{N_l} - \overline{N_k} \delta_{kl}. \quad (26)$$

Die Funktion  $\{ \langle g_{kl}^{(2)} \rangle \}$  hängt nur von dem skalaren Abstand  $r$  zwischen den Atomen  $k$  und  $l$  ab. Da sie nach Gl. (11) für  $r = 0$  verschwindet und ein Maximum durchläuft, wenn  $r$  gleich dem Radius der ersten Koordinationsschale ist, wählen wir zweckmäßig auch hier einen Gitterplatz als Ursprung.

Wie sich aus den Definitionen (20) und (24) ergibt, gelten für die kugelsymmetrischen Funktionen die zu Gl. (17) und (18) analogen Normierungsrelationen

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \{ g_k^{(1)} \} d\mathbf{q} = 1 \quad (27)$$

und

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \{ \langle g_{kl}^{(2)} \rangle \} d\mathbf{r} = 1. \quad (28)$$

Schließlich definieren wir Korrelationsfunktionen  $\{g_{kl}\}$  durch die Gleichung

$$\{g_{kl}\} = \{ \langle g_{kl}^{(2)} \rangle \} - \{g_l^{(1)}\}. \quad (29)$$

Diese Funktionen unterscheiden sich von den analogen Funktionen fluider Systeme dadurch, daß  $\{g_l^{(1)}\}$  erst in einem gewissen Abstand vom Ursprung (zum wenigsten praktisch) gleich Eins wird. Die Korrelationsfunktionen der Einkomponentensysteme zeigen, an der Stelle  $r = r_1$  ( $r_1$  = Radius der ersten Koordinationsschale) notwendig ein positives Maximum; bei den durch Gl. (29) definierten Funktionen kann an dieser Stelle auch ein negatives Minimum auftreten, je nachdem ob gleiche oder ungleiche Nachbarn bevorzugt werden. Für die hier betrachteten binären Systeme hat man

$$(\text{wegen } \{ \langle g_{12}^{(2)} \rangle \} = \{ \langle g_{21}^{(2)} \rangle \} \text{ und } \{g_k^{(1)}\} = \{g_l^{(1)}\}^{**}) \text{ drei}$$

\*  $\omega$  ist hier ein Index.

\*\* Die letztere Aussage braucht bei Fernordnung nicht zuzutreffen.

Korrelationsfunktionen, was gegenüber den Einkomponentensystemen nicht nur den formalen Apparat erheblich kompliziert, sondern noch eine zusätzliche Schwierigkeit bedingt durch die Tatsache, daß nur die Funktion  $\{\langle g_{12}^{(2)} \rangle\}$  röntgenographisch bestimmt werden kann<sup>7</sup>.

Die im vorstehenden definierten Funktionen beschreiben die molekulare Struktur, soweit dieselbe für ein polykristallines System als Ganzes definierbar ist. Diese Beschreibung ist notwendig unvollständig; sie verhält sich zu den molekularen Verteilungsfunktionen des Einkristalls exakt wie ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm zu einer Einkristall-Aufnahme. Andererseits sind die thermodynamischen und röntgenographischen Eigenschaften des polykristallinen Systems durch diese Funktion vollständig\* definiert und auf die Eigenschaften des Einkristalls zurückgeführt. Im folgenden werden wir ausschließlich die kugelsymmetrischen Funktionen benutzen. Zur Vereinfachung der Formeln werden wir sie von jetzt ab mit denselben Symbolen bezeichnen wie die entsprechenden molekularen Verteilungsfunktionen des Einkristalls und die verschiedenen Mittelwertbildungen nicht mehr besonders kennzeichnen.

Aus den Gl. (21), (26) und (29) folgt unmittelbar die wichtige Beziehung zwischen Korrelationsfunktionen und Schwankungsgrößen des Gesamtsystems

$$\frac{(N_k - \bar{N}_k)(N_l - \bar{N}_l)}{\bar{N}_k \bar{N}_l} = \frac{1}{V} \int g_{kl} d\mathbf{r} + \bar{N}_k^{-1} \delta_{kl}. \quad (30)$$

Formal gleiche Beziehungen gelten auch für jedes endliche Teilvervolumen des Systems. Wir werden jedoch dieses Problem hier nicht weiter verfolgen und verweisen für die Theorie der Schwankungen auf eine weitere Mitteilung<sup>8</sup>.

Aus der Theorie der großen kanonischen Gesamtheit<sup>1</sup> folgt, daß die linke Seite der Gl. (30) im allgemeinen für  $V \rightarrow \infty$  wie  $\bar{N}_k^{-1}$  verschwindet. Diese Aussage gilt nicht mehr an der Stelle einer Phasenumwandlung oder in einem kritischen Punkt. Im ersteren Falle strebt sie einem endlichen Grenzwert zu, im letzteren verschwindet sie asymptotisch von niedrigerer Ordnung als  $\bar{N}_k^{-1}$ <sup>1,9</sup>.

\* Das heißt soweit, wie die thermodynamischen Eigenschaften überhaupt durch die Paar-Verteilungsfunktionen determiniert sind. Vergl. § 4.

<sup>7</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 12 (1957) 145.

<sup>8</sup> A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

<sup>9</sup> A. MÜNSTER, Z. Physik 136 (1953) 179.

### 3. Röntgenstreuung

Die Theorie der diffusen Röntgenstreuung binärer Mischkristalle ist ausführlich in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> entwickelt worden. Wir stellen daher hier lediglich die für das folgende wesentlichen Ergebnisse zusammen. Die Gleichung für die kohärente Röntgenstreuung eines polykristallinen binären Systems läßt sich schreiben

$$I = I_D + I_T + I_B. \quad (31)$$

Hier ist

$$I = \frac{I_\vartheta R^2}{I_0 a^2 p^2}. \quad (32)$$

$I_0$  bezeichnet die Intensität des Primärstrahls,  $I_\vartheta$  die im Abstand  $R$  von dem streuenden Präparat gemessene Intensität,

$$a = \frac{e^2}{mc^2} \quad (33)$$

den THOMSON-Faktor und  $p$  den Polarisationsfaktor. Der Term  $I_B$  in Gl.(31) stellt die scharfen BRAGG-Reflexe dar,  $I_T$  die Temperaturstreuung um BRAGG-Reflexe, während  $I_D$  die hier interessierende diffuse Kleinwinkelstreuung ist. Für diesen Anteil definieren wir eine reduzierte Intensität durch die Gleichung

$$i(u) = \frac{I_D}{N x_1 x_2 (f_1 - f_2)^2} \quad (34)$$

mit

$$u = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (35)$$

wo  $\vartheta$  der Winkel zwischen Primärstrahl und gebeugtem Strahl ist.  $x_1$  und  $x_2$  sind die Molenbrüche,  $f_1$  und  $f_2$  die Atomfaktoren und  $N$  ist die Gesamtzahl der Gitterplätze bzw. der streuenden Atome. Die Theorie ergibt dann

$$u i(u) = -4\pi\varrho \int r g_{12}(r) \sin(ur) dr. \quad (36)$$

Daraus folgt

$$-r g_{12}(r) = \frac{1}{2\pi^2\varrho} \int u i(u) \sin(ur) du. \quad (37)$$

Die Korrelationsfunktion  $g_{12}$  kann somit, wie bereits erwähnt, röntgenographisch bestimmt werden. Die experimentelle Technik und Ergebnisse für verschiedene Systeme sind an anderer Stelle<sup>10-12</sup> beschrieben worden.

<sup>10</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Mol. Phys. 1 (1958) 23.

<sup>11</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Proc. Symp. „Metallic Solutions“ NPL Teddington 1958.

<sup>12</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

#### 4. Thermodynamische Funktionen

Da die thermodynamischen Potentiale nur unter einschränkenden Voraussetzungen durch die Korrelationsfunktionen allein ausgedrückt werden können<sup>1</sup>, beschränken wir uns darauf, allgemein gültige Beziehungen zwischen den Korrelationsfunktionen und den zweiten Ableitungen der freien Energie nach GIBBS abzuleiten, wobei wir im wesentlichen die Methode von KIRKWOOD und BUFF<sup>13</sup> benutzen. Es ist zweckmäßig, die Theorie für  $\sigma$  Komponenten zu formulieren.

Wir definieren zunächst neue Funktionen

$$G_{kl} = \int_V g_{kl} d\mathbf{r} \quad (38)$$

und schreiben die Gl. (30)

$$(\overline{N_k} - \overline{N}_k)(\overline{N_l} - \overline{N}_l) = V(c_k \delta_{kl} + c_k c_l G_{kl}) \equiv V B_{kl}. \quad (39)$$

Definieren wir eine Matrix **A** mit den Elementen

$$A_{kl} = \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \overline{N}_l} \right)_{T, V, \overline{N}_m} \quad (40)$$

(wo  $\mu_k$  das chemische Potential pro Molekül der Komponente  $k$  ist), so ergibt die Theorie der Schwankungen<sup>1</sup>

$$\mathbf{A} = V \mathbf{A} \mathbf{B} \mathbf{A} \quad (41)$$

mit der Lösung

$$V \mathbf{B} = \mathbf{A}^{-1} \quad (42)$$

oder

$$\frac{V}{kT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \overline{N}_l} \right)_{T, V, \overline{N}_m} = \frac{|B|_{kl}}{|B|}, \quad (43)$$

wo  $|B|_{kl}$  der Kofaktor des Elementes  $B_{kl}$  der Determinante  $|B|$  ist. Um auf konstanten Druck umzurechnen, benutzen wir die GIBBS-DUHEMSche Gleichung in der Form

$$\sum_{k=1}^{\sigma} \overline{N}_k \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \overline{N}_l} \right)_{T, V, \overline{N}_m} = 0 \quad (44)$$

sowie die Beziehung

$$\left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \overline{N}_l} \right)_{T, V, \overline{N}_m} = \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \overline{N}_l} \right)_{T, V, \overline{N}_m} + \frac{v_k v_l}{\kappa V}. \quad (45)$$

Hier ist  $V_k$  das partielle Volumen pro Molekül der Komponente  $k$  und  $\kappa$  die isotherme Kompressibilität. Aus den Gl. (43) bis (45) erhält man sofort wegen

$$\sum_{k=1}^{\sigma} c_k v_k = 1 \quad (46)$$

<sup>13</sup> J. G. KIRKWOOD und F. B. BUFF, J. chem. Physics **19** (1951) 774.



für die Kompressibilität

$$\kappa = \frac{|B|}{kT \sum_{k=1}^{\sigma} \sum_{l=1}^{\sigma} c_k c_l |B|_{kl}}. \quad (47)$$

Damit läßt sich  $\kappa$  aus Gl.(45) eliminieren und man erhält für das partielle Molekylvolumen

$$v_k = \frac{\sum_{l=1}^{\sigma} c_l |B|_{kl}}{\sum_{l=1}^{\sigma} \sum_{m=1}^{\sigma} c_l c_m |B|_{lm}}. \quad (48)$$

Mit Gl.(47) und (48) lassen sich formal in Gl.(45)  $v_k$ ,  $v_l$  und  $\kappa$  eliminieren. Die Formel für  $(\partial \mu_k / \partial \bar{N}_1)_{T, P, \bar{N}_m}$  erhält man aber viel einfacher direkt durch Betrachtung der Schwankungsgröße

$$\zeta_k = \frac{N_k - \bar{N}_k}{\bar{N}_k} - \frac{N_1 - \bar{N}_1}{\bar{N}_1}. \quad (k \neq 1). \quad (49)$$

Aus Gl.(39) folgt zunächst

$$\overline{\zeta_k \zeta_l} = V^{-1} (c_k^{-1} \delta_{kl} + c_1^{-1} + G_{kl} + G_{11} - G_{1k} - G_{1l}) \equiv V^{-1} L_{kl} \quad (k, l \neq 1). \quad (50)$$

Wir definieren noch die totale Dichteschwankung

$$\zeta = \sum_{k=1}^{\sigma} \frac{v_k}{V} (N_k - \bar{N}_k) \quad (51)$$

und die Elemente einer Matrix  $D$

$$D_{kl} = \frac{\bar{N}_k \bar{N}_l}{kT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, V, \bar{N}_m}. \quad (52)$$

Da die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Schwankungen sich mit zunehmender Größe des Systems asymptotisch der Normalverteilung nähert<sup>14</sup>, können wir ausgehen von der Gleichung

$$W(\xi) = C \cdot \exp \left( - \sum_k \sum_l \beta_{kl} \xi_k \xi_l \right), \quad (53)$$

wo  $C$  die Normierungskonstante bezeichnet und

$$\beta_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\bar{N}_k \bar{N}_l}{kT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, V, \bar{N}_m} \quad (54)$$

sowie

$$\xi_k = \frac{N_k - \bar{N}_k}{\bar{N}_k} \quad (55)$$

<sup>14</sup> A. MÜNSTER, Prinzipien der statischen Mechanik, Handbuch der Physik (Herausgeber S. Flügge) Bd. III 2, Berlin 1959.

ist. Mit Hilfe der Gl.(44) und (45) läßt sich Gl.(53) sofort auf die Variablen  $\xi_k$  und  $\zeta$  transformieren. Wir erhalten dann

$$W(\xi_k, \zeta) = C \cdot \exp \left( -\frac{1}{2} \sum_k \sum_l D_{kl} \xi_k \xi_l - \frac{V}{2\kappa kT} \zeta^2 \right). \quad (56)$$

Die JAKOBISCHE Determinante der Transformation ist Eins<sup>1</sup>, und es ergibt sich für den Normierungsfaktor

$$C = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^{\frac{\sigma}{2}} |D|^{\frac{1}{2}} \left( \frac{V}{\kappa kT} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (57)$$

Mit Hilfe von Gl.(56) und (57) erhält man

$$\overline{\xi_k \xi_l} = \frac{|D|_{kl}}{|D|}. \quad (58)$$

Der Vergleich mit Gl.(50) ergibt

$$V^{-1} D = L^{-1} \quad (59)$$

oder explizit

$$\frac{V}{kT} \left( \frac{\partial \mu_k}{\partial \bar{N}_l} \right)_{T, P, N_m} = \frac{|L|_{kl}}{c_k c_l |L|}. \quad (60)$$

Schließlich leiten wir noch eine Formel für den osmotischen Druck  $\pi$  ab. Derselbe hat zwar für feste Lösungen nur formale Bedeutung, ist aber für die Auswertung der Theorie wichtig. Aus der GIBBS-DUHEM-schen Gleichung folgt

$$\left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = \sum_{l=2}^{\sigma} c_l \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m}, \quad (61)$$

wobei der Index 1 das „Lösungsmittel“ bezeichnet. Bezeichnen wir die aus den Elementen  $B_{kl}$  [Gl.(39)] mit  $k, l \neq 1$  gebildete Determinante  $(\sigma - 1)$ -ten Grades mit  $|B'|$ , so ist

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \mu_l}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = \frac{|B'|_{kl}}{|B'|} \quad (62)$$

und es folgt

$$\left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_k} \right)_{T, \mu_1, c_m} = kT \sum_{l=2}^{\sigma} c_l \frac{|B'|_{kl}}{|B'|} \quad (k, l \neq 1). \quad (63)$$

Für ein binäres System erhält man aus den Gl. (47), (48), (60) und (63

$$\kappa k T = \frac{1 + G_{11}c_1 + G_{22}c_2 + (G_{11}G_{22} - G_{12}^2)c_1c_2}{c_1 + c_2 + (G_{11} + G_{22} - 2G_{12})c_1c_2} \quad (64)^*$$

$$v = \frac{1 + (G_{22} - G_{12})c_2}{c_1 + c_2 + c_1c_2(G_{11} + G_{22} - 2G_{12})} \quad (65)$$

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} \right)_{T, P} = \frac{1}{c_1} + \frac{G_{12} - G_{11}}{1 + c_1(G_{12} - G_{12})} \quad (66)$$

$$\frac{1}{kT} \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial c_2} \right)_{T, P} = \frac{1}{c_2} + \frac{G_{12} - G_{22}}{1 + c_2(G_{22} - G_{12})} \quad (67)$$

$$\left( \frac{\partial \Pi}{\partial c_2} \right)_{T, \mu_1} = \frac{kT}{1 + G_{22}c_2} \quad (68)$$

### 5. Experimentelle Prüfung der Theorie

Mit Hilfe der Gl. (67) und (68) ist es möglich, die Funktion  $G_{12}$  aus rein thermodynamischen Daten, nämlich aus Messungen der freien Energie der Verdünnung und der Dichte, zu berechnen. Da diese Größe auch unabhängig davon nach Gl. (37) und (38) aus röntgenographischen Daten bestimmt werden kann, ist damit die Möglichkeit zur experimentellen Prüfung der Theorie gegeben. Wir haben für diese Prüfung das System Aluminium-Zink gewählt, da hier alle erforderlichen Daten verfügbar sind. Die thermodynamischen Daten wurden der Arbeit von CORSEPIUS und MÜNSTER<sup>5</sup>, die röntgenographischen den Messungen von MÜNSTER und SAGEL<sup>12</sup> entnommen. Für den Vergleich ist zu beachten, daß sowohl die thermodynamischen wie die röntgenographischen  $G_{12}$ -Werte mit einer Fehlergrenze von mindestens  $\pm 15\%$  behaftet sind. Die  $\Delta\mu_1$ -Werte sind zwar mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  bekannt, die Dichten mit einer Genauigkeit von ca.  $\pm 1\%$ . Die Berechnung von  $G_{12}$  erfordert jedoch graphische Integrationen und Differentiationen; die Genauigkeit der letzteren ist vor allem in dem Gebiet der mittleren Konzentrationen (Umgebung des Wendepunktes der  $\Delta\mu_1$ -Kurve) sehr begrenzt. Es kommt noch hinzu, daß in diesem Gebiet  $G_{12}$  als Differenz zweier wesentlich größerer Terme erscheint. Die Ursachen für die begrenzte Genauigkeit der röntgenographischen Werte sind von anderer Stelle<sup>12</sup> ausführlich

\* Die entsprechende Gleichung bei KIRKWOOD und BUFF<sup>13</sup> enthält einen Druckfehler.

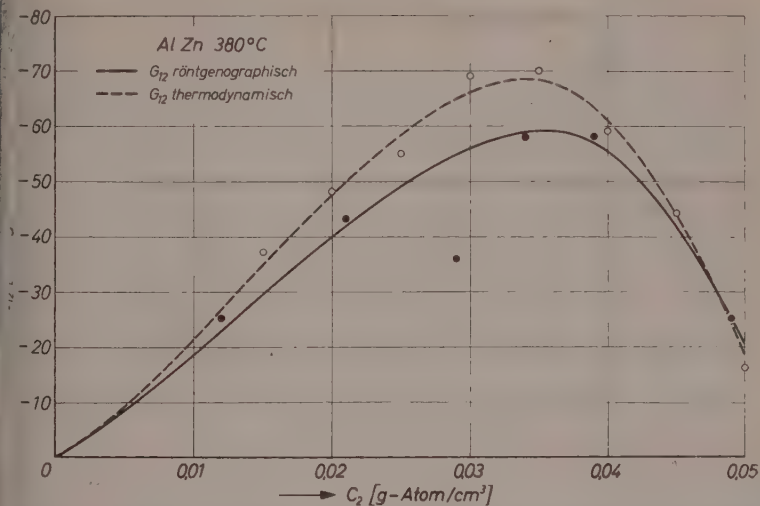


Abb.1. Röntgenographische und thermodynamische Werte der Funktion  $G_{12}$  für Al-Zn bei 380°C

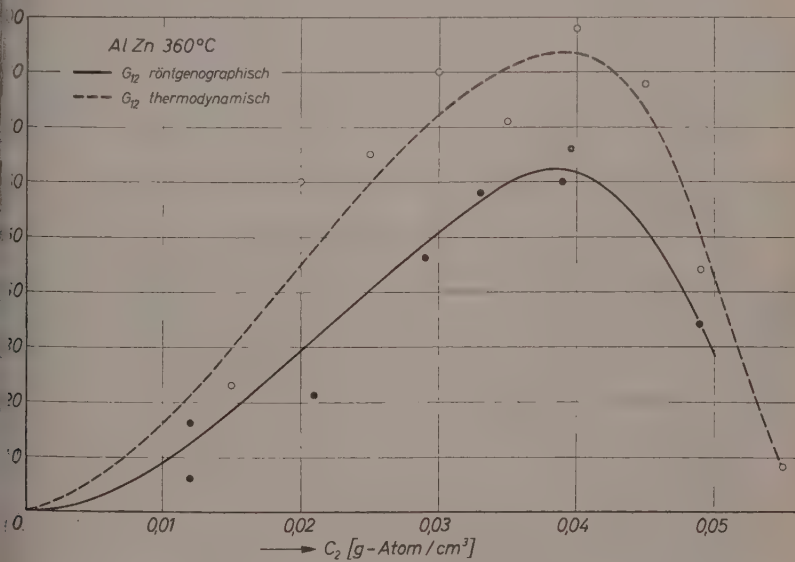


Abb.2. Röntgenographische und thermodynamische Werte der Funktion  $G_{12}$  für Al-Zn bei 360°C

erörtert worden. In Abb. 1 sind die Ergebnisse für 380 °C, in Abb. 2 die für 360 °C dargestellt\*.

Aus den Abbildungen ergibt sich unmittelbar, daß erwartungsgemäß bei 380 °C die thermodynamischen, bei 360 °C die röntgenographischen Werte genauer sind. In beiden Fällen scheinen die röntgenographischen Werte systematisch tiefer zu liegen. Eine sichere Erklärung dafür können wir noch nicht geben; wir vermuten, daß die Erscheinung mit gewissen Unsicherheiten in der Auswertung der Röntgendiagramme (die wir hier nicht diskutieren können) zusammenhängt und keinen theoretischen Hintergrund besitzt. Andererseits muß berücksichtigt werden, daß die (auch prozentual) stärkste Abweichung in dem Gebiet mittlerer Konzentrationen ( $c_2 = 0,03 - 0,04$ ) auftritt, wo die thermodynamischen Werte besonders unsicher sind. Insgesamt kann man wohl sagen, daß innerhalb der hier erreichten Genauigkeit der experimentellen Daten die thermodynamischen und röntgenographischen Werte befriedigend übereinstimmen und daß insoweit die hier entwickelte Theorie bestätigt wird. Die gute Übereinstimmung bei 380 °C für  $c_2 > 0,04$  zeigt insbesondere die Verbesserung gegenüber dem früher<sup>5</sup> diskutierten Gittermodell, das in diesem Konzentrationsbereich nicht nur für die Entropie, sondern auch für die chemischen Potentiale völlig versagt. Dieses Ergebnis ist wohl in erster Linie dadurch zu erklären, daß hier, im Gegensatz zum Gittermodell, keinerlei Annahmen über die Wechselwirkungskräfte gemacht werden.

Frau E. KRÄMER danken wir für die Durchführung der numerischen Rechnungen.

---

\* Die thermodynamischen Werte sind aus den geglätteten Kurven der thermodynamischen Funktionen berechnet worden. Ihre Streuung ist daher lediglich durch die Unsicherheit der Berechnung bedingt. Die röntgenographischen Werte sind aus den korrigierten Streukurven der betreffenden Legierungen durch FOURIER-Transformation und nachfolgende Integration erhalten worden; sie sind daher in diesem Sinne unmittelbare experimentelle Daten.



# Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen

## II. Theorie der lokalen Schwankungen

Von

A. MÜNSTER\*

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 5. 59)

### Zusammenfassung

Die physikalische Interpretation des Schwankungsbegriffes für Festkörper wird diskutiert. Die Theorie der lokalen Schwankungen wird mit Hilfe der von MASSIGNON eingeführten „halbfeinen Größen“ formuliert, welche die Definition von geglätteten Korrelationsfunktionen ermöglichen. Die Einzelheiten der molekularen Struktur sind in diesen Funktionen verschmiert, wodurch ihre Gestalt wesentlich vereinfacht wird. Durch FOURIER-Analyse wird gezeigt, daß die Glättung äquivalent ist einem Abschneiden des kurzwelligen Spektrums der Schwankungen. An einem Beispiel wird die praktische Berechnung der geglätteten Korrelationsfunktion aus experimentellen Daten erläutert.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1</sup> ist der Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur einer festen binären Lösung und ihren thermodynamischen Eigenschaften mit Hilfe der statistischen Mechanik untersucht worden. In diesem Zusammenhang ist eine Formel für die Schwankungen der Molekülzahlen des Gesamtsystems [Gl. (I 30)] abgeleitet worden. Diese Art von Schwankungen spielt im Aufbau der Theorie eine wichtige Rolle<sup>2</sup>; sie sind aber (wenn man von singulären Stellen des Zustandsdiagrammes absieht) für makroskopische Systeme unbeobachtbar. Gegenstand dieser Arbeit ist die Untersuchung der lokalen Schwankungen, im besonderen der Schwankungen der

\* Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

<sup>1</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 81 (im folgenden als I zitiert). Gleichungen aus dieser Arbeit werden mit vorgesetzter I zitiert, z. B. Gl. (I 30).

<sup>2</sup> A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik, Berlin 1956.

Teilchendichten, welche die Ursache der beobachtbaren Effekte, in unserem Falle speziell der diffusen Streuung der Röntgenstrahlen, bilden. Derartige Schwankungen sind naturgemäß in dem Formalismus der molekularen Verteilungsfunktionen enthalten. Man kann aber fragen, ob das Konzept der Schwankungen überhaupt für feste Systeme eine unmittelbare physikalische Bedeutung hat und nicht rein formaler Natur ist. Diese Frage werden wir in § 1 diskutieren. Die Definition lokaler Schwankungsgrößen mit Hilfe der molekularen Verteilungsfunktionen führt auf gewisse Schwierigkeiten, die eine Erweiterung der Theorie durch Einführung „geglätteter Korrelationsfunktionen“ notwendig machen. Auf dieser Grundlage wird in § 2 eine in sich konsistente Theorie der lokalen Schwankungen entwickelt. Die physikalische Bedeutung der Operationen läßt sich unmittelbar anschaulich machen durch eine FOURIER-Analyse der Schwankungen, die wir in § 3 durchführen. Es wird gezeigt, daß die mit Hilfe der diffusen Röntgenstreuung experimentell zugängliche Größe die spektrale Dichte der Schwankungen ist.

### 1. Allgemeine Bemerkungen über Schwankungen in Festkörpern

Der Begriff der lokalen Dichte- bzw. Konzentrations-Schwankungen hat eine unmittelbar anschauliche Bedeutung für Gase und Flüssigkeiten. Für Festkörper scheint er bisher nicht diskutiert worden zu sein. Tatsächlich kann man leicht zeigen<sup>2</sup>, daß hier lokale Schwankungen der totalen Dichte verhältnismäßig gering sein müssen, weil sie direkt der Kompressibilität proportional sind. Vom Standpunkt der Theorie sollten indessen wenigstens zwei lokale Eigenschaften beträchtliche Schwankungen zeigen, die zu charakteristischen Effekten und speziell zu kritischen Streuphänomenen führen, nämlich die spontane Magnetisierung in ferromagnetischen Substanzen und die Konzentrationen in Mehrkomponentensystemen. In dieser Arbeit behandeln wir ausschließlich das letztere Problem unter Beschränkung auf binäre Systeme. Gegenüber fluiden Phasen haben wir, trotz der formalen Analogie des Problems, physikalisch eine andersartige Situation. Jede Änderung der lokalen Konzentration kommt durch Platzwechselforgänge zustande, und diese verlaufen in Festkörpern im allgemeinen außerordentlich langsam. Ein Vergleich der Diffusionskonstanten macht dies anschaulich. Die Größenordnung derselben (in  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ) ist<sup>3</sup> für Gase  $10^{-1}$ , für niedrigmolekulare Flüssigkeiten

<sup>3</sup> W. JOST, Diffusion, New York 1952.

(mit Einschluß von Salzschnmelzen und geschmolzenen Metallen)  $10^{-5}$ , für feste Metalle im allgemeinen  $10^{-8}$  bis  $10^{-12}$ . Für das in diesen Untersuchungen häufiger herangezogene System *Al-Zn* ist im besonderen  $D \approx 10^{-9}$  bis  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec<sup>3</sup>.

Betrachten wir nun in einem binären Mischkristall ein Volumen  $\Delta V$ , dessen Mittelpunkt durch die Koordinate  $\mathbf{q}$  gegeben sei, so wird sich zwar im Laufe der Zeit die Konzentration etwa der  $k$ -Atome in  $\Delta V$  ändern. Es ist aber praktisch unmöglich, im Rahmen der normalen Experimentiertechnik den zeitlichen Mittelwert dieser lokalen Schwankung  $(\Delta \varrho_k)^2$  zu erhalten. Insofern scheint das Konzept der lokalen Schwankungen für Festkörper tatsächlich rein formal zu sein. In Wirklichkeit liegt die Sache jedoch etwas anders. Zunächst macht die statistische Mechanik, wenn wir uns auf die Theorie der Gleichgewichtseigenschaften beschränken, überhaupt keine Aussage über zeitliche Mittelwerte. Ihre Mittelwerte beziehen sich auf eine virtuelle Gesamtheit. Die Frage, ob dieselbe sich auf die Zeitgesamtheit des Originalsystems abbilden läßt (Ergodenproblem), ist für unsere Untersuchung ohne Bedeutung (vgl. dazu<sup>4</sup>). Die virtuelle Gesamtheit läßt sich jedoch einer Gesamtheit von realen Systemen zuordnen, und diese bildet die Grundlage für die Realisierung der erwähnten Mittelwerte. Soweit dieselben Analoga thermodynamischer Größen sind, können sie für makroskopische Systeme praktisch als Eigenschaften des Einzelsystems betrachtet werden, da die mittleren relativen Schwankungsquadrate für unendlich große Systeme asymptotisch verschwinden. Dies trifft jedoch nicht mehr für die hier betrachteten lokalen Größen zu. Wir haben daher zu fragen, wie die virtuelle Gesamtheit und ihre Mittelwerte jetzt physikalisch realisiert werden. Für die Beantwortung dieser Frage ist entscheidend, daß experimentell durch die diffuse Röntgenstreuung die mittleren Konzentrationen der  $k$ - und  $l$ -Atome in der Umgebung eines herausgegriffenen Atoms etwa der Sorte  $k$  bestimmt werden, wobei die Umgebung durch die Reichweite der Korrelation der lokalen Schwankungen definiert ist. Man kann daher sagen, daß die virtuelle Gesamtheit durch die Unter-Systeme der durchstrahlten Probe realisiert wird, deren Linear-dimension groß gegen die Reichweite der Korrelation ist. Daran ändert sich auch nichts durch die Tatsache, daß nach der Theorie der Röntgenstreuung jede derartige Unterteilung in die Mittelwertbildung

<sup>4</sup> A. MÜNSTER, Prinzipien der statistischen Mechanik, Handbuch der Physik (Herausgeber S. Flügge) Bd. III 2, Berlin 1959.

eingeschlossen wird, weil jedes  $k$ -Atom als Mittelpunkt einer Umgebung betrachtet werden kann. Diese verschiedenen Unterteilungen sind einfach als äquivalent zu betrachten und liefern die gleichen Mittelwerte.

Wir können nun präzisieren, daß wir unter lokalen Schwankungen der Konzentrationen in festen Lösungen die lokalen Abweichungen von den mittleren oder makroskopischen Konzentrationen verstehen. Die Größe  $(\Delta \varrho_k)^2$  bezeichnet den über eine große Zahl von Volumina  $\Delta V$ , zwischen denen keine Korrelation besteht, gebildeten Mittelwert. Die für zwei Volumina  $\Delta V$  und  $\Delta V'$ , zwischen denen Korrelation besteht, definierte Größe  $\Delta \varrho_k \Delta \varrho_{k'}$  hängt unmittelbar mit den Röntgen-  
daten zusammen und ist durch die oben erörterte Mittelung gebildet.

Die von VAN HOVE<sup>5</sup> entwickelte allgemeine Theorie berücksichtigt sowohl örtliche wie zeitliche Korrelation. Die obigen Überlegungen zeigen, daß für feste Lösungen praktisch nur die örtliche Korrelation beobachtbar ist. Umgekehrt kann man zeigen<sup>5</sup>, daß für Streuung von Röntgenstrahlen die zeitliche Korrelation bedeutungslos ist. Die letztere Methode ist daher geeignet für die Untersuchung der hier besprochenen Schwankungserscheinungen.

Voraussetzung für die Meßbarkeit der hier erörterten Schwankungen ist naturgemäß die Einstellung des inneren Gleichgewichtes. Die dafür erforderliche Zeit kann für feste Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen variieren. Für das System  $Al-Zn$  ist durch Leitfähigkeitsmessungen<sup>6</sup> und Messungen an einer galvanischen Zelle<sup>7</sup> gezeigt worden, daß in dem interessierenden Temperaturbereich (300 bis 400°C) innerhalb von 2 bis 8 Stunden ein reproduzierbares inneres Gleichgewicht erreicht wird.

## 2. Lokale Schwankungen

Wir betrachten einen binären Mischkristall aus Atomen der Sorten 1 und 2. Wie in I. setzen wir voraus, daß mit hinreichender Genauigkeit

- a) ein HAMILTON-Operator konstruiert werden kann, der nur von den Kern-Koordinaten abhängt (adiabatische Näherung),
- b) die halbklassische Näherung der statistischen Mechanik gilt.

<sup>5</sup> L. VAN HOVE, Physic. Rev. **95** (1954) 249.

<sup>6</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **7** (1956) 296.

<sup>7</sup> H. CORSEPIUS und A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 1.

Die lokale Dichte der Teilchen der Sorte  $k$  ist definiert durch

$$v_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N_k} \delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q}). \quad (1)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die mittlere lokale Dichte [Gl. (I 5)]

$$\varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \overline{v_k^{(1)}(\mathbf{q})}, \quad (2)$$

wobei die Mittelwertbildung sich auf die große kanonische Gesamtheit bezieht. Es ist jedoch nicht möglich, aus Gl. (1) das mittlere Schwankungsquadrat der lokalen Dichte der  $k$ -Atome abzuleiten, da das Quadrat der Delta-Funktion nicht existiert<sup>8</sup>. Die simultane Dichte von Teilchen der Sorten  $k$  und  $l$  in zwei Punkten  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  ist

$$v_k^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \sum_{i=1}^{N_k} \sum_{j=1}^{N_l} \delta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q}_{jl} - \mathbf{q}'). \quad (3)$$

$ik \neq jl$

Somit ist auch die mittlere simultane Dichte definierbar als

$$\varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = \overline{v_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}')} = \overline{v_k(\mathbf{q}) v_l(\mathbf{q}')}. \quad (4)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die von ORNSTEIN und ZERNIKE<sup>9</sup> eingeführte Korrelationsfunktion der lokalen Schwankungen\*

$$\begin{aligned} \overline{\Delta \varrho_k \Delta \varrho_l'} &= \varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}) - \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) \varrho_l^{(1)}(\mathbf{q}') \\ &= \overline{v_k^{(1)}(\mathbf{q}) v_l^{(1)}(\mathbf{q}')} - \overline{v_k^{(1)}(\mathbf{q})} \overline{v_l^{(1)}(\mathbf{q}')} \quad (\vec{\mathbf{q}} \neq \vec{\mathbf{q}'}). \end{aligned} \quad (5)$$

Diese Aussagen gelten auch für polykristalline Systeme, wenn wir die molekularen Verteilungsfunktionen durch die in I. definierten kugelsymmetrischen Linear-Kombinationen ersetzen. Wir betrachten zunächst diesen Fall, ohne dies in der Notierung besonders hervorzuheben. Die linke Seite hängt dann nur noch von dem skalaren Abstand  $r$  ab, wo

$$\mathbf{r} = \mathbf{q} - \mathbf{q}' \quad (6)$$

ist, und wir erhalten

$$\frac{\overline{\Delta \varrho_k \Delta \varrho_l'}}{\overline{\varrho_k} \overline{\varrho_l}} = g_{kl}(r), \quad (r \neq 0). \quad (7)$$

\* ORNSTEIN und ZERNIKE benutzten den unscharfen Begriff „unendlich kleiner Volumenelemente“, der sich nur in der oben angegebenen Weise exakt formulieren läßt.

<sup>8</sup> L. SCHWARTZ, *Théorie des distributions*, Paris 1950/51.

<sup>9</sup> L. S. ORNSTEIN und F. ZERNIKE, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17** (1914) 793.



Hier ist  $g_{kl}$  die durch Gl.(I 29) definierte Korrelationsfunktion, die somit (bis auf einen von  $r$  unabhängigen Faktor) mit der von ORNSTEIN und ZERNIKE definierten Funktion identisch ist. Für  $r = 0$  wird die linke Seite (im Fall  $k = l$ )  $(\Delta \varrho_k)^2 / \varrho_k^2$ ; es muß daher wieder die oben erwähnte Schwierigkeit auftreten. Tatsächlich wird die rechte Seite für  $r = 0$  gleich  $-g_k^{(1)}$ , so daß Gl.(7) nicht mehr gültig ist.

Die vorstehenden Überlegungen zeigen, daß das mittlere relative Schwankungsquadrat der lokalen Dichte offenbar keinen Zahlenwert besitzt und in diesem Sinne keine physikalisch definierte Größe darstellt. Diese Schwierigkeit ist wohl zuerst von MASSIGNON<sup>10</sup> klar erkannt und diskutiert worden. Wir werden im folgenden die von ihm entwickelte Methode benutzen, um sie zu beseitigen. Damit wird zugleich einem weiteren Gesichtspunkt Rechnung getragen. Bisher haben wir ausschließlich molekulare Verteilungsfunktionen bzw. Linearkombinationen derselben benutzt. Die explizite Berechnung derselben ist für das hier interessierende Problem jedoch praktisch undurchführbar. Man überzeugt sich auch leicht, daß die Methode von ORNSTEIN und ZERNIKE<sup>9,11,12</sup> Eigenschaften voraussetzt, welche die molekularen Verteilungsfunktionen nach theoretischen und experimentellen Ergebnissen nicht besitzen können. Tatsächlich fällt der von ORNSTEIN und ZERNIKE<sup>9,11,12</sup> abgeleitete Ausdruck für die Korrelationsfunktion nur asymptotisch für  $r \rightarrow \infty$  mit  $g_{kl}$  zusammen. Dieser Unterschied ist vor allem von KLEIN und TISZA<sup>13</sup> klar erkannt worden. Es ist jedoch möglich, ausgehend von den molekularen Verteilungsfunktionen, eine neue Funktionenklasse zu definieren, welche eine korrekte Durchführung der Methode von ORNSTEIN und ZERNIKE ermöglicht.

Das Prinzip der Methode von MASSIGNON besteht darin, daß die mit Hilfe von Delta-Funktionen definierten „feinen“ Größen Gl.(1) bis (4) ersetzt werden durch „halbfeine“ Größen (*grandeurs semi-fines*), welche durch lokale Mittelung über ein Volumen  $\Delta V$  entstehen, in dessen Mittelpunkt der Punkt  $q$  liegt, dem der Wert der lokalen Größe zugeordnet wird. Wesentlich ist dabei, daß einerseits die Gleichungen für die thermodynamischen Größen (I § 4) erhalten bleiben, andererseits die neuen Funktionen in möglichst einfachem

<sup>10</sup> D. MASSIGNON, *Mécanique statistique des fluides*, Paris 1957.

<sup>11</sup> F. ZERNIKE, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **18** (1916) 1520.

<sup>12</sup> L. S. ORNSTEIN und F. ZERNIKE, *Physik. Z.* **27** (1926) 761.

<sup>13</sup> M. J. KLEIN und L. TISZA, *Physic. Rev.* **76** (1949) 1861.

Zusammenhang mit den molekularen Verteilungsfunktionen stehen. Nun ist die einzige Eigenschaft der  $\delta$ -Funktion, die wir in I. benutzt haben, die Normierung

$$\int \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}) d\mathbf{q} = 1. \quad (8)$$

Der ersten Forderung kann daher genügt werden, wenn man in den Definitionen der lokalen Größen die  $\delta$ -Funktionen durch andere Distributionen im Sinne von SCHWARTZ<sup>8</sup>  $\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q})$  ersetzt, die im besonderen Funktionen oder Maße sein können und die Relation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}) d\mathbf{q} = 1 \quad (9)$$

erfüllen. Es gilt ferner

$$\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Theta(\mathbf{s}) \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} - \mathbf{s}) d\mathbf{s}. \quad (10)$$

Da das Verfahren eine lokale Mittelung ergeben soll, muß  $\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q})$  überall positiv und somit eine Funktion im gewöhnlichen Sinne oder ein Maß sein. Im Prinzip gibt es unendlich viele Möglichkeiten zur Definition der halbfeinen Größen auf dieser Grundlage. Um der zweiten der obigen Forderungen zu genügen, wählen wir zunächst die Bildung des arithmetischen Mittels und definieren

$$\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} | \Delta V) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} \delta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} - \mathbf{s}) d\mathbf{s}, \quad (11)$$

wo  $\mathbf{q}$  der Mittelpunkt des Volumens  $\Delta V$  ist. Diese Größe ist gleich  $1/\Delta V$ , wenn  $\mathbf{q}_i$  innerhalb von  $\Delta V$  liegt, andernfalls gleich Null (Stufenfunktion). Sie ist eine Funktion im gewöhnlichen Sinne, die beliebig oft differenzierbar ist. Ihr Quadrat ist definiert und durch die Gleichung

$$[\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} | \Delta V)]^2 = \frac{1}{\Delta V} \Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} | \Delta V) \quad (12)$$

gegeben\*.

Die halbfeine lokale Dichte der Teilchen der Sorte  $k$  ist nun definiert durch

$$\hat{v}_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N_k} \Theta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q} | \Delta V). \quad (13)**$$

\* Die erste Ableitung von (11) ist ein Maß, dessen Quadrat nicht existiert.

\*\* Halbfeine Größen kennzeichnen wir durch  $\wedge$ .

Für das Quadrat dieser Größe ergibt sich mit Gl.(12)

$$[\hat{p}_k^{(1)}(\mathbf{q})]^2 = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{N_k} \Theta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q} | \Delta V) + \sum_{i \neq j} \Theta(\mathbf{q}_{ik} - \mathbf{q} | \Delta V) \Theta(\mathbf{q}_{jk} - \mathbf{q} | \Delta V). \quad (14)$$

Die mittlere lokale Dichte der Teilchen  $k$  wird nun

$$\overline{\hat{p}_k^{(1)}(\mathbf{q})} = \hat{\rho}_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta V} \int d\mathbf{q}' \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}') \int_{\Delta V} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (15)^*$$

oder

$$\hat{\rho}_k^{(1)}(\mathbf{q}) = \int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) d\mathbf{s}, \quad (16)$$

während sich für den Mittelwert von Gl.(14) ergibt

$$\overline{[\hat{p}_k^{(1)}(\mathbf{q})]^2} = \frac{1}{\Delta V} \int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) d\mathbf{s} + \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) \varrho_{kk}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q} - \mathbf{s}'). \quad (17)$$

Aus Gl.(16) und (17) ergibt sich für das mittlere Schwankungsquadrat der lokalen Dichte der  $k$ -Teilchen

$$\overline{(\Delta \hat{\rho})^2} = \frac{1}{\Delta V} \int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) d\mathbf{s} + \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) [\varrho_{kk}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q} - \mathbf{s}') - \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}')]. \quad (18)$$

Für die Berechnung der mittleren simultanen Schwankung der halbfineinen Dichte der  $k$ -Teilchen in 2 Punkten  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  muß der Fall betrachtet werden, daß die zur Definition der halbfineinen Größen benutzten Volumina bei kleinen Abständen sich überschneiden. Aus der Definition Gl.(11) folgt

$$\Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q} | \Delta V) \Theta(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}' | \Delta V) = \frac{\Delta V_0}{(\Delta V)^2} \Theta\left(\mathbf{q}_i - \frac{\mathbf{q} + \mathbf{q}'}{2} | \Delta V_0\right), \quad (19)$$

wo  $\Delta V_0$  das bei der Überschneidung entstehende gemeinsame Volumen ist. Damit ergibt sich

$$\begin{aligned} \Delta \hat{\rho}_k(\mathbf{q}) \Delta \hat{\rho}_k(\mathbf{q}') &= \frac{\delta_k \Delta V_0}{(\Delta V)^2} \int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} | \Delta V_0) d\mathbf{s} \\ &+ \int d\mathbf{s} \Theta(\mathbf{s} | \Delta V) \int d\mathbf{s}' \Theta(\mathbf{s}' | \Delta V) [\varrho_{kk}^{(2)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}, \mathbf{q}' - \mathbf{s}') \\ &- \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q} - \mathbf{s}) \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}' - \mathbf{s}')]. \end{aligned} \quad (20)$$

\* Die molekularen Verteilungsfunktionen sind hier und im folgenden nicht als kugelsymmetrisch vorausgesetzt.

Für  $\mathbf{q} = \mathbf{q}'$  geht Gl.(20) (für  $k = l$ ) in Gl.(18) über. Gl.(18) zeigt, daß durch die Einführung der halbfinen Größen die früher erwähnte Schwierigkeit in der Tat beseitigt wird. Das mittlere Schwankungsquadrat der lokalen Dichte der  $k$ -Teilchen im Punkte  $\mathbf{q}$  hat als halbfine Größe einen definierten Zahlenwert, der durch die molekularen Verteilungsfunktionen und das zur Mittelung benutzte Volumen  $\Delta V$  bestimmt ist. Von Gl.(20) ausgehend kann man durch den Grenzübergang  $\Delta V \rightarrow 0$  wieder zur „feinen“ Darstellung zurückkehren und damit die korrekte Form der Gl.(7) gewinnen. Aus der Definitionsgleichung (11) folgt

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \Theta(\mathbf{s} \mid \Delta V) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{s}). \quad (21)$$

Ferner ist

$$\lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta V_0}{(\Delta V)^2} = \begin{cases} 0 & \text{für } \mathbf{q} \neq \mathbf{q}' \\ \infty & \text{für } \mathbf{q} = \mathbf{q}' \end{cases} \quad (22)$$

Wir erhalten daher für feine Größen

$$\Delta \varrho_k(\mathbf{q}) \Delta \varrho_l(\mathbf{q}') = \delta_{kl} \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + [\varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') - \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) \varrho_l^{(1)}(\mathbf{q}')]. \quad (23)$$

Man sieht, daß der in Gl.(7) fehlende Term die Delta-Funktion enthält, womit erklärt ist, daß die Größe  $(\Delta \varrho_k)^2$  keinen Zahlenwert und damit auch keine physikalische Bedeutung besitzt.

Wir betrachten nun wieder polykristalline Systeme. Man bemerkt, daß die Operationen, die in I. zu der Definition der kugelsymmetrischen Funktionen geführt haben, in den Integralen der rechten Seite der Gl.(20) vollständig enthalten sind. Die Abhängigkeit der Paar-Verteilungsfunktion von  $\mathbf{q}'$  wird durch die Integration über  $\mathbf{s}'$  beseitigt, während die Mittelung über die Orientierungen in der Integration über  $\mathbf{s}$  enthalten ist. Es bleibt daher lediglich die Abhängigkeit von dem skalaren Abstand  $r$ , über deren Einzelheiten in der früheren Formulierung [im Gegensatz zu Gl.(20)] nicht gemittelt wurde. Man kann daher die kugelsymmetrischen Funktionen\* in Gl.(20) einsetzen und über  $\mathbf{s}'$  sowie (nach Transformation von  $\mathbf{s}$  auf Polarkoordinaten) über die Winkel integrieren. Es ergibt sich dann (wenn wir die Dichtefaktoren abspalten)

$$\frac{\Delta \hat{\varrho}_k \Delta \hat{\varrho}_l'}{\varrho_k \varrho_l} = \frac{\delta_{kl}}{\varrho_l} \frac{\Delta V_0(r)}{(\Delta V)^2} \int g_k^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} \mid \Delta V_0) d\mathbf{s} + \int g_{kl}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s} \mid \Delta V) d\mathbf{s}. \quad (24)$$

\* Im Hinblick auf die räumliche Integration schreiben wir die Argumente als Vektoren.

Diese Gleichung bringt physikalisch gegenüber der Gl.(20) nichts Neues. Sie läßt aber erkennen, daß in einem polykristallinen System ein Teil der in Gl.(20) auftretenden Mittelwertbildungen bereits in den experimentellen Ergebnissen enthalten ist und lediglich für den skalaren Abstand  $r$  noch eine „feine Struktur“ definierbar ist. Die Größe

$$\hat{g}_{kl} = \int g_{kl}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s}) d\mathbf{s} \quad (25)$$

bezeichnen wir als geglättete Korrelationsfunktion. Wir haben in Gl.(25) einfach  $\Theta(\mathbf{s})$  geschrieben, da wir die spezielle Definition Gl.(11) im folgenden nicht mehr benutzen werden. Für unsere Zwecke ist am geeignetsten die Definition

$$\Theta(\mathbf{s}) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-as^2}, \quad (26)*$$

die ebenfalls schon von MASSIGNON<sup>10</sup> vorgeschlagen worden ist. Gl.(25) bildet die Grundlage für die Theorie der kritischen Opaleszenz. Der wesentliche Unterschied gegenüber der durch Gl.(I 29) definierten Korrelationsfunktion besteht darin, daß  $\hat{g}_{kl}$  vom Ursprung monoton abfällt und somit über einen größeren Bereich durch die ersten Glieder einer Reihenentwicklung hinreichend genau approximiert werden kann, was bei  $g_{kl}$  unmöglich ist. Andererseits gilt aber, wie unmittelbar aus Gl.(9) folgt, die für das weitere wichtige Relation

$$\int_V \hat{g}_{kl} d\mathbf{r} = \int_V g_{kl} d\mathbf{r} = G_{kl} \quad (V \rightarrow \infty). \quad (27)$$

Für die Berechnung der thermodynamischen Größen (I § 4) ist es somit gleichgültig, ob die feinen oder die geglätteten Korrelationsfunktionen benutzt werden. Die geglättete Korrelationsfunktion beantwortet, wie man aus Gl.(24) sieht, die für unsere Problemstellung besonders wichtige Frage nach der Reichweite der Korrelation lokaler Schwankungen. Nach röntgenographischen Daten für  $Al-Zn$ <sup>14</sup> ist dieselbe in einiger Entfernung vom kritischen Punkt  $< 10 \text{ \AA}$ , was die übliche quasi-thermodynamische Methode zur Behandlung der lokalen Schwankungen<sup>2</sup> rechtfertigt. Die bei Annäherung an den kritischen Punkt zunehmende Reichweite der Korrelation ist, wie für Röntgenstrahlen in einer früheren Arbeit<sup>15</sup> gezeigt worden ist, die Ursache der kritischen Opaleszenz. Die Theorie dieser Erscheinung reduziert sich somit auf die Berechnung der Funktion  $\hat{g}_{kl}$ .

\* Das Problem der Überlappung [Gl. (19)] tritt bei dieser Definition nicht auf. Der entsprechende Faktor in Gl. (24) entfällt daher.

<sup>14</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Mol. Phys. **1** (1958) 23.

<sup>15</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 145.



### 3. FOURIER-Analyse der Schwankungen

Die physikalische Bedeutung der geglätteten Korrelationsfunktionen und die Methode ihrer experimentellen Bestimmung wird deutlicher, wenn man die Diskussion im FOURIER-Raum durchführt. Die Idee, die thermische Bewegung einer kondensierten Phase durch ein System von stehenden Wellen darzustellen, geht ursprünglich auf EINSTEIN<sup>16</sup> zurück. Sie bildet nicht nur die Grundlage der DEBYE'schen Theorie der spezifischen Wärme der Kristalle, sondern ist auch in der Theorie der Flüssigkeiten immer wieder verwendet worden<sup>17-20</sup>. Für den letzteren Fall scheint die einzige wirklich exakte Formulierung (welche die Idealisierung des Systems als Kontinuum vermeidet und eine Begründung aus der statistischen Mechanik ermöglicht) von YVON<sup>21</sup> gegeben worden zu sein, der jedoch die Methode nicht weiter benutzt hat. Wir verallgemeinern im folgenden den YVON'schen Ansatz für die von uns betrachteten Systeme, wobei wir jedoch (zum Unterschied von YVON) die große kanonische Gesamtheit verwenden.

Es sei

$$\eta_k(\mathbf{u}) = \mathfrak{F} v_k^{(1)}(\mathbf{q}) \quad (28)$$

die FOURIER-Transformierte der durch Gl.(1) definierten Dichtefunktion. Dann ist explizit

$$\eta_k(\mathbf{u}) = \sum_{i=1}^{N_k} e^{i\mathbf{u}\mathbf{q}_{ik}}. \quad (29)$$

Wir bilden nun Mittelwerte mit Hilfe der großen kanonischen Gesamtheit, wobei wir die Formeln<sup>2</sup>

$$\varrho^{(n)} = \sum_{N=0}^{\infty} \varrho \binom{n}{N} e^{-\frac{PV + N\mu - F^{(N)}}{kT}} \quad (30)$$

$$\varrho \binom{n}{N} = \frac{N!}{(N-n)! Q_r} \int e^{-\frac{U^{(N)}}{kT}} d\mathbf{q}^{(N-n)} \quad (31)$$

$$e^{-\frac{F^{(N)}}{kT}} = \frac{Q_r}{\lambda^{3N} N!} \quad (32)$$

<sup>16</sup> A. EINSTEIN, Ann. Physique **33** (1910) 1275.

<sup>17</sup> L. BRILLOUIN, Ann. Physique **17** (1921) 103.

<sup>18</sup> L. BRILLOUIN, J. Phys. **7** (1936) 153.

<sup>19</sup> J. I. FRENKEL, Kinetische Theorie der Flüssigkeiten (deutsche Übersetzung), Berlin 1957.

<sup>20</sup> L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, Statistical Physics, London 1958.

<sup>21</sup> J. YVON, Fluctuations en densité (Actualités scientifiques et industrielles Nr. 542), Paris 1937.

benutzten, wo  $\varrho^{(N)}$  die mit Hilfe der kanonischen Gesamtheit definierte Funktion,  $\varrho_\tau$  das Konfigurationsintegral und  $U^{(N)}$  die potentielle Energie des Systems ist. Man erhält damit zunächst

$$\overline{\eta_k(\mathbf{u})} = \int e^{i\mathbf{u}\mathbf{q}} \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q} = \overline{\varrho}_k \int e^{i\mathbf{u}\mathbf{q}} g_k^{(1)} d\mathbf{q}. \quad (33)$$

Für fluide Phasen ist diese Größe (wegen  $g_k^{(1)} = 1$ ) praktisch nur im Ursprung von Null verschieden. Dies trifft jedoch nicht für kristalline Phasen zu. Bezeichnen wir mit  $\eta_l^*$  die zu  $\eta_l$  konjugiert komplexe Größe, so ist

$$\eta_k \eta_l^* = \sum_{i=1} \sum_{\substack{j=1 \\ ik \neq jl}} e^{i\mathbf{u}\mathbf{q}_{ik}} e^{-i\mathbf{u}\mathbf{q}_{jl}}. \quad (34)$$

Für den Mittelwert dieser Größe ergibt sich

$$\overline{\eta_k \eta_l^*} = \int \int e^{i\mathbf{u}\mathbf{q}(\mathbf{q}-\mathbf{q}')} \varrho_{kl}^{(2)}(\mathbf{q}, \mathbf{q}') d\mathbf{q} d\mathbf{q}' + \delta_{kl} \int \varrho_k^{(1)}(\mathbf{q}) d\mathbf{q}. \quad (35)$$

Mit Benutzung von Gl. (I 6), (I 8) bis (I 10) wird daraus

$$\overline{\eta_k \eta_l^*} = \overline{N}_k \int e^{i\mathbf{u}\mathbf{r}} \varphi_{kl} d\mathbf{r} + \delta_{kl} \overline{N}_k. \quad (36)$$

Da  $\hat{\gamma}$  ein linearer Operator ist, gelten die Gl. (33) und (36) auch für die in I. definierten kugelsymmetrischen Linearkombinationen. Von jetzt ab verwenden wir ausschließlich diese kugelsymmetrischen Funktionen, ohne dies in der Notierung zu kennzeichnen. Wir setzen

$$\overline{\eta_k \eta_l^*} - \overline{N}_k \overline{\eta_l} = \gamma_{kl}(\mathbf{u}). \quad (37)$$

Dann wird

$$\gamma_{kl}(\mathbf{u}) = \overline{N}_k \overline{\varrho}_l \int e^{i\mathbf{u}\mathbf{r}} g_{kl} d\mathbf{r} + \delta_{kl}. \quad (38)$$

Diese Gleichung gibt zunächst den allgemeinen Zusammenhang zwischen den FOURIER-Komponenten der molekularen Dichten und denen der Korrelationsfunktionen. Die explizite Beziehung zwischen  $\gamma_{kl}(\mathbf{u})$  und den Schwankungsgrößen ergibt sich, wenn wir zunächst in Gl. (23) kugelsymmetrische Funktionen einführen und nach Transformation auf die Variablen  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{r}$  über  $\mathbf{q}$  integrieren. Dann wird

$$V \overline{\Delta \varrho_k \Delta \varrho_l'} = \delta_{kl} \overline{N}_k \delta(r) + \overline{N}_k \overline{\varrho}_l g_{kl}(r). \quad (39)$$

Aus Gl. (38) und (39) folgt

$$V \int \overline{\Delta \varrho_k \Delta \varrho_l'} e^{i\mathbf{u}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \gamma(\mathbf{u}). \quad (40)$$

Die Funktion  $\gamma(\mathbf{u})$  stellt somit die spektrale Verteilung der feinen lokalen Schwankungen in Abhängigkeit von der Wellenzahl dar. Für  $u \rightarrow \infty$  reduziert sich die rechte Seite der Gl. (38) auf dem Term  $\delta_{kl} \bar{N}_k$  (Theorem von RIEMANN-LEBESGUE). Der andere Grenzfall  $u \rightarrow 0$  führt nach Gl. (I 30) auf

$$\lim_{u \rightarrow 0} \gamma_{kl}(\mathbf{u}) = \overline{(N_k - \bar{N}_k)(N_l - \bar{N}_l)}. \quad (41)$$

Er stellt die Schwankungen des Gesamtsystems dar. Sie entstehen durch Überlagerung aller lokalen Schwankungen unter Berücksichtigung ihrer Korrelation. Die simultanen feinen Schwankungen in zwei Punkten  $\mathbf{q}$  und  $\mathbf{q}'$  entstehen durch Überlagerung aller Partialwellen, wie umgekehrt eine Partialwelle  $\mathbf{u}$  durch Überlagerung der feinen simultanen Schwankungen für alle  $r$  entsteht. Die Verhältnisse liegen jedoch anders, wenn wir zu halbfeinen Größen übergehen.

Wir schneiden nun den kurzwelligen Teil des Spektrums, der die molekulare Struktur enthält, ab, indem wir setzen

$$\hat{\gamma}_{kl}(\mathbf{u}) = \gamma_{kl}(\mathbf{u}) \cdot e^{-\frac{u^2}{4a}}. \quad (42)$$

Wir lassen in Gl. (38) den zweiten Term der rechten Seite, der für die Frage der Korrelation simultaner Schwankungen bedeutungslos ist, weg und machen im physikalischen Raum die damit äquivalente Voraussetzung  $a^{-\frac{1}{2}} < r$ . Dann folgt aus Gl. (38) und (42) mit Hilfe des Faltungssatzes der FOURIER-Transformation wegen

$$\mathfrak{F}^{-1} \left[ e^{-\frac{u^2}{4a}} \right] = \Theta(\mathbf{s}) \quad (43)$$

für die FOURIER-Transformierte von  $\gamma(\mathbf{u})$

$$\mathfrak{F}^{-1} \hat{\gamma}(\mathbf{u}) = \bar{N}_k \bar{\varrho}_k \int g_{kl}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \Theta(\mathbf{s}) d\mathbf{s} = \bar{N}_k \bar{\varrho}_k \hat{g}_{kl} \quad (a^{-\frac{1}{2}} < r). \quad (44)$$

Mit Benutzung von Gl. (40) erhält man daraus wieder die Gl. (24) für  $a^{-\frac{1}{2}} < r$ .

Die vorstehende Ableitung zeigt zunächst, daß ein Abschneiden des Spektrums nach Gl. (42) die Korrelation zwischen Schwankungen in Volumina der Größenordnung  $a^{-\frac{3}{2}}$  ergibt. Damit wird verständlich (obwohl dies explizit in den obigen Formeln nicht enthalten ist), daß man für  $u \rightarrow 0$  auf die Schwankungen des Gesamtsystems kommt [Gl. (41)]. Darüber hinaus zeigt Gl. (44) allgemein, daß die Einführung

geglätteter Korrelationsfunktionen (§ 2) physikalisch nichts anderes bedeutet als ein Abschneiden des kurzwelligen Teiles des Spektrum der Schwankungen.

Die Darstellung der thermischen Schwankungen im FOURIER-Raum ermöglicht eine anschauliche Deutung der diffusen Streuung von Röntgenstrahlen durch binäre Mischkristalle, die vollkommen

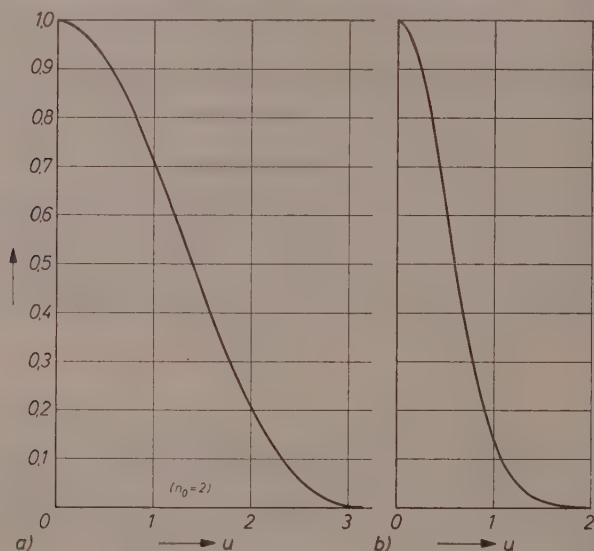


Abb. 1. Dämpfungsfunktionen. a)  $2 [1 - \cos(r_0 u)]/r_0^2 u^2$ ; b)  $e^{u^2/4a}$

analog ist der BRILLOUINSchen Theorie der Lichtstreuung. Wir machen zwei Annahmen:

- Die stehenden Wellen der thermischen Schwankungen [Gl. (38)] können als Systeme von Netzebenen mit dem Abstand  $\lambda = 2\pi/u$  aufgefaßt werden, an denen die Röntgenstrahlen nach dem BRAGGSchen Reflexionsgesetz reflektiert werden.
- Die in I. definierte reduzierte Intensität  $i$  [Gl. (I 34)] ist proportional der spektralen Dichte  $\gamma(u)$ .

Aus a) folgt, wenn  $\lambda'$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlen und  $\vartheta$  der Winkel zwischen Primärstrahl und abgebeugtem Strahl ist,

$$\lambda' = 2\lambda \sin \frac{\vartheta}{2} \quad (45)$$

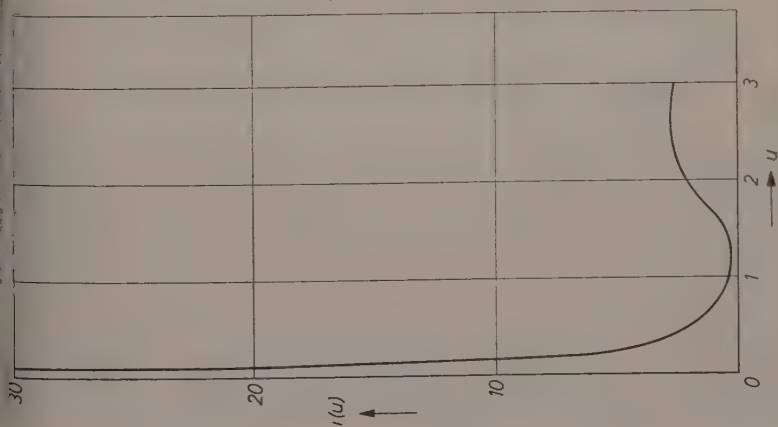


Abb. 2. Experimentelle Streukurve.  
Al-Zn, kritische Konzentration, 352°C

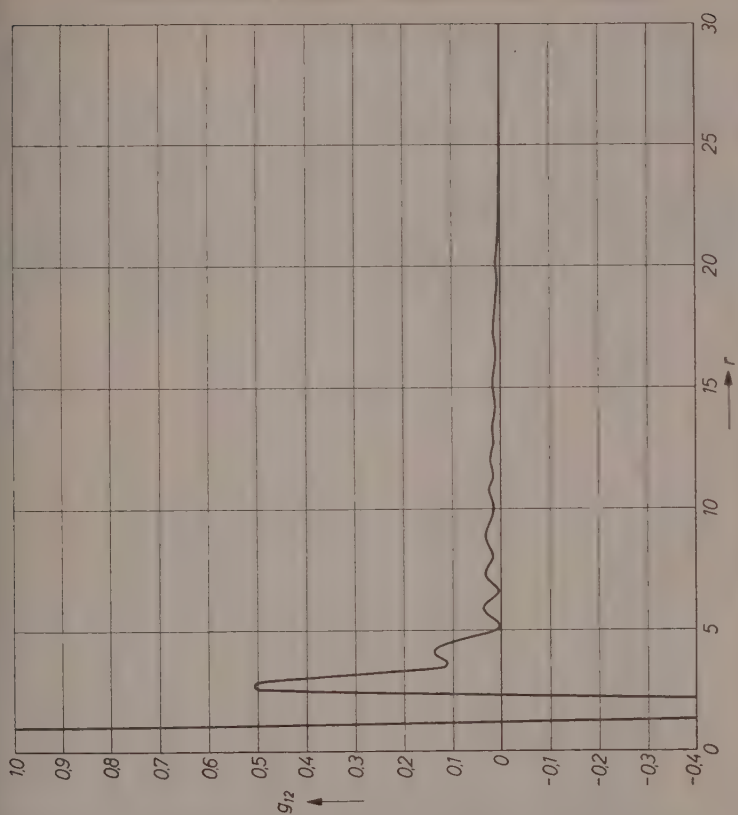


Abb. 3. Feine Korrelationsfunktion, Fourier-Transformierte  
der Kurve Abb. 2



und daraus, wenn  $\mathbf{u}'$  der Streuvektor ist,

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u}. \quad (46)$$

Aus b) ergibt sich dann mit Gl.(37)

$$i(\mathbf{u})' \sim \int e^{i\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}} g_{12} d\mathbf{r} \quad (47)$$

in Übereinstimmung mit Gl.(I 36). Die Tatsache, daß diese Formel nur für  $g_{12}$ , d.h.  $k \neq l$  gilt, folgt, ebenso wie der Proportionalitätsfaktor, aus der Streutheorie<sup>15</sup> und soll hier nicht diskutiert werden.

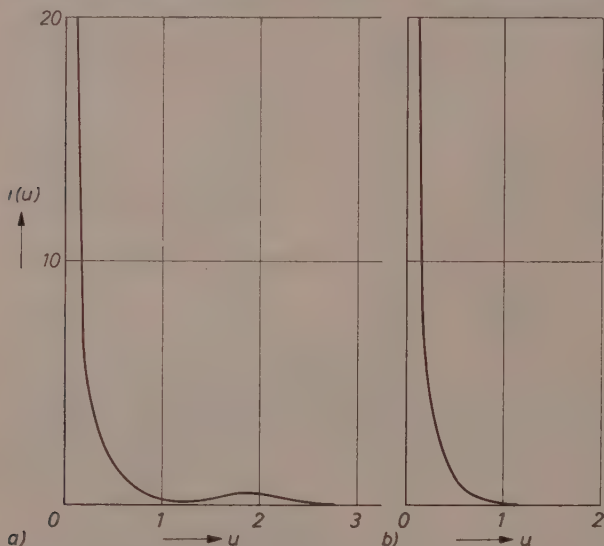


Abb. 4. Abgeschnittene Streukurven. a) mit Funktion Abb. 1a; b) mit Funktion Abb. 1b

Die vorstehende Überlegung zeigt, daß die in diesem Abschnitt durchgeführte FOURIER-Analyse der Schwankungen nicht nur eine formale Operation ist, sondern auf die unmittelbar experimentell zugänglichen Größen führt. Man sieht weiter, daß die experimentelle Bestimmung der geglätteten Korrelationsfunktion (die zur Prüfung der Theorie der kritischen Opaleszenz benötigt wird) darauf hinausläuft, daß der im Gebiet größerer Winkel liegende Teil der Streukurve nach der Vorschrift der Gl.(41) abgeschnitten wird. Es handelt sich dabei naturgemäß um einen Spezialfall des seit langem bekannten

„künstlichen Temperaturfaktors“, der an anderer Stelle<sup>14</sup> diskutiert worden ist.

Wir wollen nun das Verfahren kurz an einem Beispiel erläutern. In Abb. 1 ist der Verlauf der Dämpfungsfunktionen  $2[1 - \cos(r_0 u)]/r_0 u^2 (a)$  und  $e^{-u^2/4a} (b)$  dargestellt\*.

Man sieht, daß für  $u > 2$  die Dämpfung sehr stark wird und praktisch ein „cut-off“ darstellt. Die Abb. 2 und 3 zeigen eine am System

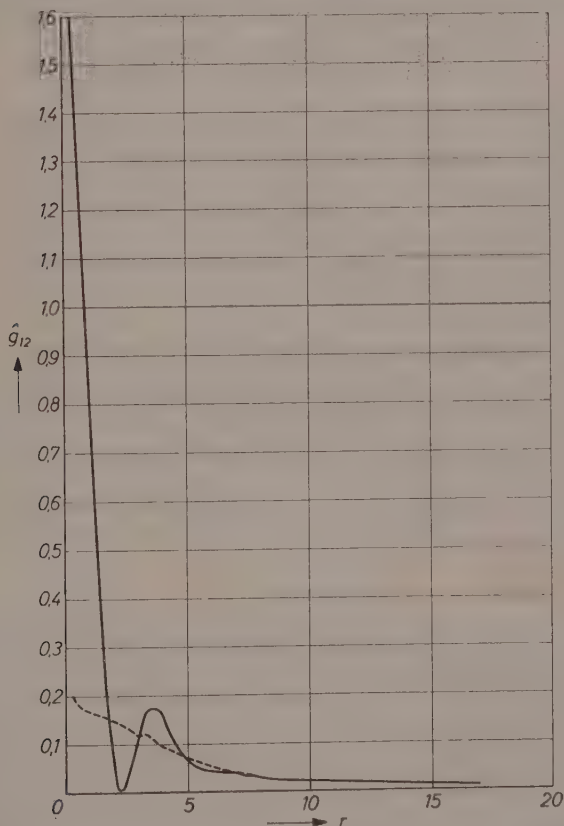


Abb. 5. Geglättete Korrelationsfunktionen. — mit Funktion Abb. 1a; --- mit Funktion Abb. 1b

\* Die inverse FOURIER-Transformierte von (a) ist  $\Theta = \frac{1}{2\pi r_0 s} \int_0^{r_0} \delta(r-r'-s) ds$ .

Diese Formulierung steht der Gl. (11) näher als die GAUSSsche Verteilung b).

Al—Zn gemessene Streukurve und die daraus durch FOURIER-Transformation erhaltene feine Korrelationsfunktion.

Aus Abb.3 sieht man, daß für  $a^{-1}$  (bzw.  $r_0$ ) 2 bis 3 Å gewählt werden muß, wenn in der geglätteten Korrelationsfunktion die Details der molekularen Struktur unterdrückt werden sollen. Nach Gl.(41) und Abb.2 bedeutet dies praktisch, daß für die Auswertung nur der monotone Abfall der Intensität bei kleinen Winkeln benutzt und bereits das erste Maximum nicht mehr berücksichtigt wird. Abb.4 zeigt die auf dem angegebenen Wege erhaltenen abgeschnittenen Streukurven, Abb.5 die entsprechenden geglätteten Korrelationsfunktionen.

Man erkennt, daß die Unterdrückung des ersten Maximums mit der Funktion (a) nicht vollständig gelingt und entsprechend die Glättung unvollständig ist. Die Funktion (b) ist daher vorzuziehen.

Die von GERSH, SHULL und WILKINSON<sup>22</sup> durchgeführte Auswertung der Neutronenstreuung in der Nähe des CURIE-Punktes von Eisen beruht auf dem gleichen Prinzip, obwohl die Autoren dasselbe nicht analysiert haben.

Für die Durchführung der numerischen Rechnungen habe ich Frau E. KRÄMER zu danken. Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>22</sup> H. A. GERSH, C. H. SHULL und M. K. WILKINSON, *Physic. Rev.* **103** (1956) 525.

# Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen

## III. Theorie der kritischen Opaleszenz

Von

A. MÜNSTER \*

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Frankfurt/Main

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 5. 59)

### Zusammenfassung

Die Theorie der kritischen Opaleszenz fester Lösungen wird auf der Grundlage der früher behandelten Theorie der lokalen Schwankungen, die eine Präzisierung der Ideen von ORNSTEIN und ZERNIKE ermöglicht, entwickelt. Aus dem zunächst erhaltenen System von vier simultanen Integralgleichungen wird mit Hilfe einer Näherungsannahme, die sich unmittelbar aus den experimentellen Ergebnissen rechtfertigen läßt, eine Differentialgleichung für die röntgenographisch bestimmbare Korrelationsfunktion  $g_{12}$  abgeleitet. Diese Gleichung wird in nullter und erster Näherung gelöst. Die Lösung enthält die Erscheinung der kritischen Opaleszenz. Der Vergleich der Theorie mit den röntgenographischen und thermodynamischen Daten für  $Al-Zn$  ergibt befriedigende Übereinstimmung.

### 1. Einleitung

Während die „kritische Opaleszenz“ kondensierender Gase binärer flüssiger Gemische schon lange bekannt ist<sup>1,2</sup>, sind analoge kritische Streuphänomene bei Festkörpern erst in den letzten Jahren gefunden worden. Es handelt sich dabei um die Streuung von Neutronen in der Umgebung des Curie-Punktes von Eisen<sup>3</sup>, die Streuung von sichtbarem Licht in der Umgebung der  $\alpha$ - $\beta$ -Umwandlung von Quarz<sup>4</sup> und die

\* Jetzt: Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Paris.

<sup>1</sup> M. ALTSCHUL, Z. physik. Chem. **11** (1893) 578.

<sup>2</sup> K. VON WESENDONCK, Naturwiss. Rdsch. **9** (1894) 210.

<sup>3</sup> M. K. WILKINSON und C. G. SHULL, Physic. Rev. **103** (1956) 516.

<sup>4</sup> I. A. JAKOVLEV, T. V. VELICHKINA und L. F. MIKHEWA, Kristallographiya **1** (1956) 123.

Streuung von Röntgenstrahlen in der Umgebung des kritischen Punktes der Entmischung im System Aluminium-Zink<sup>5</sup>. Die theoretische Untersuchung des letzteren Effektes bildet den Gegenstand dieser Arbeit.

Für die theoretische Behandlung der angeführten Erscheinungen hat VAN HOVE<sup>6</sup> eine sehr allgemeine Grundlage geschaffen mit der Einführung zeitabhängiger Korrelationsfunktionen. Für die Streuung von Röntgenstrahlen kann jedoch die zeitliche Korrelation vernachlässigt werden<sup>6</sup>, so daß der VAN HOVEsche Formalismus sich in diesem Falle auf die bekannten molekularen Verteilungsfunktionen der statistischen Mechanik<sup>7</sup> reduziert (statische Näherung). Für die explizite Durchführung der Theorie werden wir an Überlegungen anknüpfen, die erstmalig ORNSTEIN und ZERNIKE<sup>8-10</sup> in ihrer bekannten Theorie der kritischen Opaleszenz fluider Einkomponentensysteme entwickelt haben. In der ursprünglichen Formulierung enthält diese Theorie tiefliegende Unklarheiten, auf die besonders YVON<sup>11</sup> hingewiesen hat. Von Versuchen zu einer strengeren Begründung und Verallgemeinerung der Theorie erwähnen wir die quasi-thermodynamische Methode von KLEIN und TISZA<sup>12</sup> sowie (in anderer Form) von LANDAU und LIFSHITZ<sup>13</sup>, ferner die Arbeiten von RUSHBROOKE und Mitarbeitern<sup>14,15</sup>, die unmittelbar an die Theorie der molekularen Verteilungsfunktionen anknüpfen und einige formale Berührungspunkte mit der folgenden Untersuchung haben. Eine Diskussion der quasi-thermodynamischen Methode liegt außerhalb des Rahmens dieser Arbeit.

Die Schwierigkeiten der ORNSTEIN-ZERNIKE-Theorie haben letzten Endes ihre Wurzel in den Definitionen der von ihnen benutzten Funktionen, der Korrelationsfunktion und der direkten Korrelationsfunk-

<sup>5</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, *Mol. Phys.* **1** (1958) 23.

<sup>6</sup> L. VAN HOVE, *Physic. Rev.* **95** (1954) 249.

<sup>7</sup> A. MÜNSTER, *Statistische Thermodynamik*, Berlin 1956.

<sup>8</sup> L. S. ORNSTEIN und F. ZERNIKE, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **17** (1914) 793.

<sup>9</sup> F. ZERNIKE, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **18** (1916) 1520.

<sup>10</sup> L. S. ORNSTEIN und F. ZERNIKE, *Physik. Z.* **19** (1918) 134; **27** (1926) 762.

<sup>11</sup> J. YVON, *Fluctuations en densité (Actualités scientifiques et industrielles Nr. 542)* Paris 1937.

<sup>12</sup> M. J. KLEIN und L. TISZA, *Physic. Rev.* **76** (1949) 1861.

<sup>13</sup> L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ, *Statistical Physics*, London 1958.

<sup>14</sup> G. S. RUSHBROOKE und H. I. SCOINS, *Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A* **216** (1953) 203.

<sup>15</sup> F. J. PEARSON und G. S. RUSHBROOKE, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh Sect. A* **64** (1957) 305.

tion. Die erstere Frage ist in der vorhergehenden Mitteilung<sup>16</sup> ausführlich behandelt worden. Im folgenden werden wir ausschließlich die dort definierten „geglätteten Korrelationsfunktionen“  $\hat{g}_{kl}$  verwenden. Zur Definition der direkten Korrelationsfunktion teilen ORNSTEIN und ZERNIKE<sup>8</sup> das System in „unendlich kleine Volumenelemente“. In einem Volumenelement  $dV_0$  wird die Abweichung von der mittleren Dichte als veränderlich betrachtet, während sie für alle übrigen Volumenelemente vorgegeben sein soll (fixierte Konfiguration). Es wird nun angenommen, daß unter diesen Bedingungen die mittlere Dichteschwankung in  $dV_0$  eine lineare Funktion der Schwankungen in allen übrigen Volumenelementen ist, also

$$\overline{\Delta \rho^{(0)}} = \sum f^{(i)} \Delta \rho^{(i)}. \quad (1)$$

Diese Summe wird durch ein Integral ersetzt, was

$$\Delta \rho^{(0)} = \int \Delta \rho(\mathbf{q}) f(\mathbf{q}) d\mathbf{q} \quad (2)$$

ergibt, wo  $f(\mathbf{q})$  die direkte Korrelationsfunktion ist. Die erste Schwierigkeit dieser Überlegung liegt in der Tatsache, daß eine feine Dichteverteilung sich nur als Summe von Deltafunktionen darstellen läßt<sup>16</sup>.  $\overline{\Delta \rho^{(0)}}$  besitzt daher keinen Zahlenwert und der Übergang zum Integral (2) ist nicht durchführbar. Die Einführung halbfeyner Größen (vgl. II) in die Überlegung scheitert schon daran, daß  $\overline{\Delta \rho^{(0)}}$  und  $\Delta \rho^{(i)}$  sich dann nicht mehr widerspruchsfrei definieren lassen.

Obschon der skizzierte Gedankengang in neuerer Zeit wieder von ROSENFELD<sup>17</sup> sowie PEARSON und RUSHBROOKE<sup>15</sup> benutzt worden ist, scheint uns die einzige korrekte Methode zur Einführung der direkten Korrelationsfunktion ihre Definition mit Hilfe der ORNSTEIN-ZERNIKESchen Integralgleichung zu sein. Dieser Weg ist für fluide Einkomponenten-Systeme schon früher von RUSHBROOKE und SCOINS<sup>14</sup> beschritten worden. Die Verwendung der feinen Korrelationsfunktion ist jedoch, obwohl sie zu einer in sich konsistenten Formulierung führt, aus den früher<sup>16</sup> erörterten Gründen für unsere Zwecke nicht brauchbar. Die Verallgemeinerung für den binären Fall, die für fluide Systeme schon in der Arbeit von PEARSON und RUSHBROOKE<sup>15</sup> durchgeführt worden ist, macht keine Schwierigkeiten, solange man die Korrelationsfunktionen als gegeben ansieht. Unsere Problemstellung ist jedoch die umgekehrte, nämlich die Ableitung eines expliziten Ausdruckes für die

<sup>16</sup> A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge 22 (1959) 97.

<sup>17</sup> L. ROSENFELD, Theory of Electrons, Amsterdam 1951.



geglättete Korrelationsfunktion  $\hat{g}_{12}$ , die als einzige röntgenographisch bestimmbar ist. Da wir von einem System von simultanen Integralgleichungen ausgehen, läßt diese Aufgabe sich nur näherungsweise mit Hilfe von gewissen Annahmen lösen, deren Berechtigung wir zu diskutieren haben.

In § 2 definieren wir die direkten Korrelationsfunktionen  $\hat{f}_{ij}$  mit Hilfe eines Systems von simultanen Integralgleichungen, dessen formale Lösung sich ohne Schwierigkeit angeben läßt. In § 3 wird diese Lösung zur Einführung der für das Weitere wesentlichen Näherungsannahmen benutzt. In § 4 wird eine Differentialgleichung für die ge- glättete Korrelationsfunktion  $\hat{g}_{12}$  abgeleitet, deren Lösung die Erscheinung der kritischen Opaleszenz enthält (§ 5). Schließlich werden die theoretischen Ergebnisse in § 6 mit thermodynamischen und röntgenographischen Messungen an dem System  $Al-Zn$  verglichen.

## 2. Direkte Korrelationsfunktionen

Wir gehen aus von den früher<sup>16</sup> definierten ge- glätteten Korrelationsfunktionen  $\hat{g}_{kl}$ , die kugelsymmetrisch sind und somit nur von dem skalaren Abstand

$$r \equiv |\mathbf{r}| = |\mathbf{q} - \mathbf{q}'| \quad (3)$$

abhängen. Da alle Funktionen über den Raum zu integrieren sind, behalten wir der Einfachheit halber die vektorielle Notierung bei. Die direkten Korrelationsfunktionen  $\hat{f}_{kl}$  definieren wir nun durch das System von simultanen Integralgleichungen

$$\begin{aligned} \bar{\varrho}_k \hat{g}_{kl}(|\mathbf{r}|) &= \hat{f}_{lk}(|\mathbf{r}|) + \bar{\varrho}_k \int \hat{g}_{kl}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \hat{f}_{kk}(|\mathbf{s}|) d\mathbf{s} \\ &+ \bar{\varrho}_l \int \hat{g}_{ll}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \hat{f}_{lk}(|\mathbf{s}|) d\mathbf{s}. \end{aligned} \quad (4)$$

Dieses Gleichungssystem läßt sich ohne weiteres durch FOURIER-Transformation lösen. Mit den Bezeichnungen

$$\alpha_{kl}(|\mathbf{u}|) = \mathfrak{F} \hat{g}_{kl}(|\mathbf{r}|), \quad \beta_{kl}(|\mathbf{u}|) = \mathfrak{F} \hat{f}_{kl}(|\mathbf{r}|) \quad (5)$$

erhält man

$$\bar{\varrho}_k \alpha_{kl} = \beta_{lk} + (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_k \alpha_{kl} \beta_{kk} + (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_l \alpha_{ll} \beta_{lk}. \quad (6)$$

Führen wir die Matrizen

$$\mathbf{A} \equiv \begin{bmatrix} 1 + (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_k \alpha_{kk} & (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_l \alpha_{lk} \\ (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_k \alpha_{kl} & 1 + (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_l \alpha_{ll} \end{bmatrix} \quad (7)$$

und

$$\mathbf{B} \equiv \begin{bmatrix} 1 - (2\pi)^{3/2} \beta_{kk} & (2\pi)^{3/2} \beta_{lk} \\ (2\pi)^{3/2} \beta_{kl} & 1 - (2\pi)^{3/2} \beta_{ll} \end{bmatrix} \quad (8)$$

ein, so folgt aus Gl. (6)

$$\mathbf{A} = \mathbf{B}^{-1} \quad (9)$$

oder

$$A_{kl} = \frac{|B|_{kl}}{|B|}, \quad (10)$$

wo  $|B|_{kl}$  der Kofaktor des Matrixelementes  $B_{kl}$  ist. Wir führen neue Größen  $\gamma_{kl}$  ein durch die Gleichungen

$$\beta_{11} = \bar{\varrho}_2 \gamma_{11}, \quad \beta_{12} = \bar{\varrho}_2 \gamma_{12}, \quad \beta_{21} = \bar{\varrho}_1 \gamma_{21}, \quad \beta_{22} = \bar{\varrho}_1 \gamma_{22}. \quad (11)$$

Dann kann die Lösung Gl. (10) explizit geschrieben werden

$$\bar{\varrho}_1 \alpha_{11} = \frac{-\bar{\varrho}_1 \gamma_{22} + \bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22} - (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})}{1 - (2\pi)^{3/2} (\bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22}) + (2\pi)^3 \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})} \quad (12)$$

$$\alpha_{12} = \frac{-\gamma_{12}}{1 - (2\pi)^{3/2} (\bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22}) + (2\pi)^3 \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})} \quad (13)$$

$$\alpha_{21} = \frac{-\gamma_{21}}{1 - (2\pi)^{3/2} (\bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22}) + (2\pi)^3 \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})} \quad (14)$$

$$\bar{\varrho}_2 \alpha_{22} = \frac{-\bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22} + \bar{\varrho}_2 \gamma_{11} - (2\pi)^{3/2} \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})}{1 - (2\pi)^{3/2} (\bar{\varrho}_2 \gamma_{11} + \bar{\varrho}_1 \gamma_{22}) + (2\pi)^3 \bar{\varrho}_1 \bar{\varrho}_2 (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12} \gamma_{21})}. \quad (15)$$

### 3. Annahmen über die direkten Korrelationsfunktionen

Mit der in § 2 abgeleiteten formalen Lösung der Gl. (4) ist zunächst nicht viel anzufangen, da die Funktionen  $\hat{f}_{kl}$  nicht bekannt sind. Um die Rechnung weiter durchführen zu können, muß man daher gewisse Annahmen über diese Funktionen einführen, obwohl ihre explizite Form nicht benötigt wird. Dieselben beziehen sich, streng genommen, auf den kritischen Punkt und sind insoweit ziemlich

gesichert. Es wird angenommen, daß sie in der Umgebung des kritischen Punktes, in welcher die kritische Opaleszenz beobachtet wird, eine vernünftige Näherung darstellen. In diesem Sinne formulieren wir:

- a) Der Bereich von  $r$ -Werten, in dem die Funktion  $\hat{g}_{kl}$  merklich von Null verschieden ist, ist sehr groß gegen den entsprechenden Bereich der Funktion  $\hat{f}_{kl}$ .  
 b) Es ist

$$\gamma_{11} = \gamma_{22} = |\gamma_{12}| = |\gamma_{21}|. \quad (16)$$

Die Annahme a) ist konsistent mit der Tatsache, daß für Einkomponentensysteme im kritischen Punkt der Kondensation das Raumintegral über  $\hat{g}$  divergiert, während das Raumintegral über  $\hat{f}$  den Wert 1 hat. Ein expliziter Beweis läßt sich nur für Gase bei Vorgabe der (nicht geglätteten) Korrelationsfunktion führen<sup>14</sup>.

Die Annahme b) läßt sich mit Benutzung der Lösung Gl.(12) bis (15) leicht direkt an der Erfahrung prüfen. Mit Gl.(16) folgt zunächst aus Gln.(14) und (15)

$$|\alpha_{12}| = |\alpha_{21}| = \frac{|\gamma_{12}|}{1 - (2\pi)^{3/2}(\bar{\varrho}_1 + \bar{\varrho}_2)\gamma_{22}} \quad (17)$$

$$\bar{\varrho}_2 \alpha_{22} = \frac{\bar{\varrho}_1 \gamma_{22}}{1 - (2\pi)^{3/2}(\bar{\varrho}_1 + \bar{\varrho}_2)\gamma_{22}} \quad (18)$$

und weiter

$$\bar{\varrho}_2 \alpha_{22} = \bar{\varrho}_1 |\alpha_{12}|. \quad (19)$$

Bezeichnen wir die Raumintegrale über  $\hat{g}_{kl}$  und  $\hat{f}_{kl}$  mit  $G_{kl}$  bzw.  $F_{kl}$ , so wird

$$\bar{\varrho}_1 |G_{21}| = \frac{|F_{21}|}{1 - \left(1 + \frac{\bar{\varrho}_2}{\bar{\varrho}_1}\right) |F_{21}|} \quad (20)$$

$$\bar{\varrho}_2 |G_{22}| = \frac{F_{22}}{1 - \left(1 + \frac{\bar{\varrho}_2}{\bar{\varrho}_1}\right) F_{22}} \quad (21)$$

und

$$\bar{\varrho}_2 G_{22} = \bar{\varrho}_1 |G_{21}|. \quad (22)$$

Die Gl.(22) läßt sich unmittelbar experimentell prüfen, da  $G_{21} = G_{12}$  aus röntgenographischen,  $G_{22}$  aus thermodynamischen Messungen berechnet werden kann<sup>18</sup>. Diese Prüfung wird in § 6 durchgeführt.

<sup>18</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 81. (Die Gleichungen dieser Arbeit werden mit vorgesetzter I zitiert.)

#### 4. Die Differentialgleichung für die Korrelationsfunktion $\hat{g}_{12}$

Die Integralgleichungen (4) lassen sich nach dem von ZERNIKE<sup>9</sup> angegebenen Verfahren näherungsweise in ein System von Differentialgleichungen für die Korrelationsfunktionen  $\hat{g}_{kl}$  überführen. Vorausgesetzt werden muß dabei, daß  $\hat{g}_{kl}(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|)$  (für gegebenes  $|\mathbf{r}|$ ) an der Stelle  $\mathbf{s} = 0$  in eine TAYLORSche Reihe entwickelbar ist, die in dem Bereich, in dem  $f(|\mathbf{s}|)$  merklich von Null verschieden ist, mit dem quadratischen Gliede abgebrochen werden kann. Bei Verwendung „feiner“ Korrelationsfunktionen ist diese Forderung nur für große  $r$ -Werte erfüllbar. Die auf diesem Wege von ZERNIKE<sup>10</sup> erhaltene Funktion fällt daher nur asymptotisch mit der feinen Korrelationsfunktion zusammen. Diese Schwierigkeit wird durch die Einführung der geglätteten Korrelationsfunktionen beseitigt, da für diese das ZERNIKESche Verfahren ohne Einschränkung gerechtfertigt ist, wenn die Annahme a) in § 3 erfüllt ist.

Mit der angegebenen Entwicklung wird aus Gl. (4)

$$\bar{\varrho}_k \hat{g}_{kl} - \bar{\varrho}_k \hat{g}_{kl} F_{kk} - \frac{1}{6} \varepsilon_{kk}^2 \bar{\varrho}_k \Delta \hat{g}_{kl} - \bar{\varrho}_l \hat{g}_{ll} F_{lk} - \frac{1}{6} \varepsilon_{lk}^2 \bar{\varrho}_l \Delta \hat{g}_{ll} = f_{lk}, \quad (23)$$

wo  $\Delta$  der LAPLACESche Operator und

$$\varepsilon_{kl}^2 = \int r^2 f_{kl}(r) dr \quad (24)$$

ist. Wir greifen die Gleichung mit  $k = 1, l = 2$  heraus und erhalten dann mit Gl. (19) (da  $\hat{g}_{12}$  in unserem Falle im Endlichen negativ ist)

$$-|\hat{g}_{12}|(1 - F_{11} + F_{21}) + \frac{1}{6} \Delta |\hat{g}_{12}| (\varepsilon_{11}^2 - \varepsilon_{21}^2) = \bar{\varrho}_1^{-1} f_{21}. \quad (25)$$

Mit Benutzung von Gl. (11) und (16) wird daraus

$$\Delta |\hat{g}_{12}| - \kappa^2 |\hat{g}_{12}| = \frac{3}{\bar{\varrho} \varepsilon_1^2} f_{21}, \quad (26)$$

wo

$$\kappa^2 = \frac{6 \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\bar{\varrho}_1}{\bar{\varrho}_2} \right) |F_{12}| \right]}{2 \varepsilon_1^2} \quad (27)$$

und

$$2\varepsilon_1^2 = \varepsilon_{11}^2 - \varepsilon_{21}^2 \quad (28)$$

ist. Gl. (26) ist die gesuchte Differentialgleichung für die geglättete Korrelationsfunktion  $\hat{g}_{12}$ . Sie ist formal mit der von ZERNIKE<sup>9</sup> abgeleiteten Gleichung identisch. Da die Lösung der zu Gl. (26) gehörenden homogenen Gleichung bekannt ist, läßt sich Gl. (26) durch

Variation der Konstanten lösen. Die Randbedingungen sind, daß  $|\hat{g}_{12}|$  endlich sein muß für  $r = 0$  und  $|\hat{g}_{12}| \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow \infty$ . Die erste Bedingung stimmt mit der von ZERNIKE<sup>9</sup> angegebenen überein. Die zweite Bedingung ist schärfer als die von ZERNIKE<sup>9</sup> formulierte. Sie wird dadurch gerechtfertigt, daß die Schwankungsgröße des Gesamtsystems Gl.(I 30) für  $V \rightarrow \infty$  einem endlichen Grenzwert zustrebt, wenn  $\hat{g}_{12}$  für  $r \rightarrow \infty$  endlich bleibt; dies ist für stabile homogene Phasen mit Einschluß des kritischen Punktes unmöglich<sup>19</sup>.

Die den vorstehenden Randbedingungen genügende Lösung ist

$$|\hat{g}_{12}| = \frac{3}{\bar{v}_1 \epsilon_1^2} \left[ \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \int_0^r s |\hat{f}_{21}(s)| \sinh(\kappa s) ds + \frac{\sinh(\kappa r)}{\kappa r} \int_r^\infty s |\hat{f}_{21}(s)| e^{-\kappa s} ds \right]. \quad (29)^*$$

### 5. Die asymptotische Lösung. Die kritische Opaleszenz

Um die Gl.(29) in eine für explizite Rechnungen brauchbare Form zu bringen, müssen wir nochmals von der Tatsache Gebrauch machen, daß wir eine Lösung für die Umgebung des kritischen Punktes suchen. Im kritischen Punkt ist\*\*

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial c_1} = 0 \quad (30)$$

und somit nach Gl.(I 66)  $G_{12} \rightarrow \infty$  und nach Gl.(20)

$$|F_{12}|_{krit} = \left(1 + \frac{\bar{v}_1}{\bar{v}_2}\right)^{-1}. \quad (31)$$

Nach Gl.(27) ist daher im kritischen Punkt  $\kappa = 0$  und wir können für die Umgebung des kritischen Punktes in Gl.(29) die Hyperbelfunktionen durch ihr Argument ersetzen. Wir benutzen nun wieder die Annahme a) in § 3 und beschränken uns zunächst auf das Gebiet großer  $r$ -Werte, für die  $\hat{f}_{12}(r)$  praktisch verschwindet. Es ergibt sich dann als asymptotische Lösung

$$|\hat{g}_{12}| = A \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (32)$$

mit

$$A = \frac{3}{4\pi \bar{v}_1 \epsilon_1^2} |F_{12}|. \quad (33)$$

\* In dieser Formulierung ist angenommen, daß  $\hat{f}_{21}$  eine nicht positive Funktion ist. Diese Annahme ist nur zur Vereinfachung eingeführt und für das weitere nicht notwendig.

\*\* Statt  $\bar{v}_k$  schreiben wir in den thermodynamischen Formeln  $c_k$ .

<sup>19</sup> A. MÜNSTER, Z. Physik 136 (1953) 179.

Da nach Gl.(32)

$$\bar{\varrho}_1 \int |\hat{g}_{12}| d\mathbf{r} = \frac{4\pi \bar{\varrho}_1 A}{\kappa^2} \quad (34)$$

ist, folgt in Verbindung mit Gl.(20)

$$\frac{A}{\kappa^2} = \frac{|F_{21}|}{4\pi \bar{\varrho}_1 \left[ 1 - \left( 1 + \frac{\bar{\varrho}_2}{\bar{\varrho}_1} \right) |F_{21}| \right]} = \frac{|G_{12}|}{4\pi} \quad (35)$$

Die Größe  $A/\kappa^2$  kann daher nach Gl.(22) und (I 66) unabhängig aus thermodynamischen Messungen bestimmt werden. Auf Grund der Gl.(32) kann die Reichweite der Korrelation  $r_c$  definiert werden durch

$$r_c = \kappa^{-1}. \quad (36)$$

Bei Annäherung an den kritischen Punkt wächst  $r_c$  sehr stark an. In Verbindung mit Gl.(I 36) ergibt sich daraus eine entsprechende Zunahme der Streuintensität im Kleinwinkelgebiet. Dies ist die am System *Al-Zn* beobachtete Erscheinung der kritischen Opaleszenz. Im kritischen Punkt selbst wird  $r_c \rightarrow \infty$ . Da die Streuung im kritischen Punkt praktisch nicht meßbar ist, soll sie hier nicht diskutiert werden. Dagegen ist im Zusammenhang mit Gl.(I 30) das Raumintegral über  $\hat{g}_{12}$  im kritischen Punkt von Interesse. Mit  $\kappa = 0$  erhalten wir (wenn  $V = \frac{4\pi}{3} R^3$  gesetzt wird)

$$V^{-1} |G_{12}| = \frac{3}{2} \frac{A}{R} \quad (37)$$

und daraus

$$\frac{(\bar{N}_1 - \bar{N}_1)(\bar{N}_2 - \bar{N}_2)}{\bar{N}_1 \bar{N}_2} = 0 (V^{-1/3}). \quad (38)$$

Das relative Korrelationsmoment der molekularen Dichten verschwindet somit für  $V \rightarrow \infty$  im kritischen Punkt von niedrigerer Ordnung als im homogenen Gebiet, was bereits qualitativ aus der allgemeinen Theorie<sup>19</sup> gefolgert wurde und der verminderten Stabilität der kritischen Phase entspricht.

Für den Vergleich mit den experimentellen Daten ist die Frage von Bedeutung, ob Gl.(32) auch im Gebiet kleinerer  $r$ -Werte noch eine sinnvolle Näherung darstellt. Diese Frage hängt mit dem Problem der inneren Konsistenz der Theorie zusammen und läuft auf die Berechnung der Funktion  $\hat{f}_{12}$  hinaus. Aus Gl.(11) und (17) erhalten wir

$$\bar{\varrho}_2 |\alpha_{12}| = \frac{|\beta_{12}|}{1 - (2\pi)^{1/2} \left( 1 + \frac{\bar{\varrho}_1}{\bar{\varrho}_2} \right) |\beta_{12}|} \quad (39)$$



Lösen wir nach  $|\beta_{12}|$  auf, so folgt durch inverse FOURIER-Transformation

$$|\hat{f}_{12}| = \bar{\varrho}_2 A \frac{e^{-br}}{r} \quad (40)$$

mit

$$b = [4\pi(\varrho_1 + \varrho_2)A + \kappa^2]^{1/2}. \quad (41)$$

Definieren wir die Reichweite der direkten Korrelation durch

$$r_f = b^{-1}, \quad (42)$$

so folgt aus Gl.(41), daß, im Gegensatz zu  $r_c$ , die Größe  $r_f$  auch im kritischen Punkt endlich bleibt. Die aus der Theorie berechnete Funktion  $\hat{f}_{12}$  besitzt daher die in der zugrunde gelegten Annahme a) des § 3 formulierte Eigenschaft, womit die innere Konsistenz gesichert ist.

Die Gl.(40) kann dazu dienen, aus der asymptotischen Lösung (nullte Näherung) die erste Näherung zu entwickeln. Durch Einsetzen in Gl.(29) erhalten wir

$$|\hat{g}_{12}| = \frac{4\pi A^2 \bar{\varrho}_2}{|F_{12}|} \left[ \frac{e^{-\kappa r}}{r} \int_0^r s e^{-bs} ds + \int_r^\infty e^{-(b+\kappa)s} ds \right]. \quad (43)$$

Man sieht sofort, daß dieser Ausdruck den vorgeschriebenen Randbedingungen genügt. Die bei der asymptotischen Lösung auftretende Singularität im Ursprung ist hier verschwunden. Indessen ist dieser Unterschied für den Vergleich mit den experimentellen Daten ziemlich bedeutungslos. Im übrigen wird der Vergleich der Lösungen Gln.(32) und (43) zweckmäßig an Hand der numerischen Auswertung durchgeführt, die in § 6 behandelt wird. Von Gl.(43) ausgehend kann man zu höheren Näherungen fortschreiten, doch dürfte es zweifelhaft sein, ob dieser Aufwand sich im Hinblick auf die Genauigkeit der experimentellen Daten lohnt.

## 6. Vergleich mit experimentellen Daten

Für die experimentelle Prüfung der im vorstehenden entwickelten Theorie benutzen wir die thermodynamischen Messungen von CORSEPIUS und MÜNSTER<sup>20</sup> und die röntgenographischen Messungen von MÜNSTER und SAGEL<sup>5</sup> an dem System Al-Zn. Für dieses System ist

<sup>20</sup> H. CORSEPIUS und A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge **22** (1959) 1.

die kritische Temperatur der Entmischung  $T_k = 351,5^\circ\text{C}$ ; die zugehörigen kritischen Konzentrationen sind  $\bar{v}_1 = 0,0619$ ,  $\bar{v}_2 = 0,0496$ <sup>21</sup>.

Wir haben zunächst die der Ableitung zugrunde liegende Annahme b), Gl.(16), zu prüfen. Nach Gl.(22) führt dieselbe in Verbindung mit den obigen Zahlenwerten zu der Folgerung, daß  $G_{22}/|G_{12}| = 1,56$  sein muß. Nach dem Aufbau der Theorie genügt es, wenn diese Beziehung im kritischen Punkt erfüllt ist und in der betrachteten Umgebung desselben eine vernünftige Näherung darstellt. In Abb.1

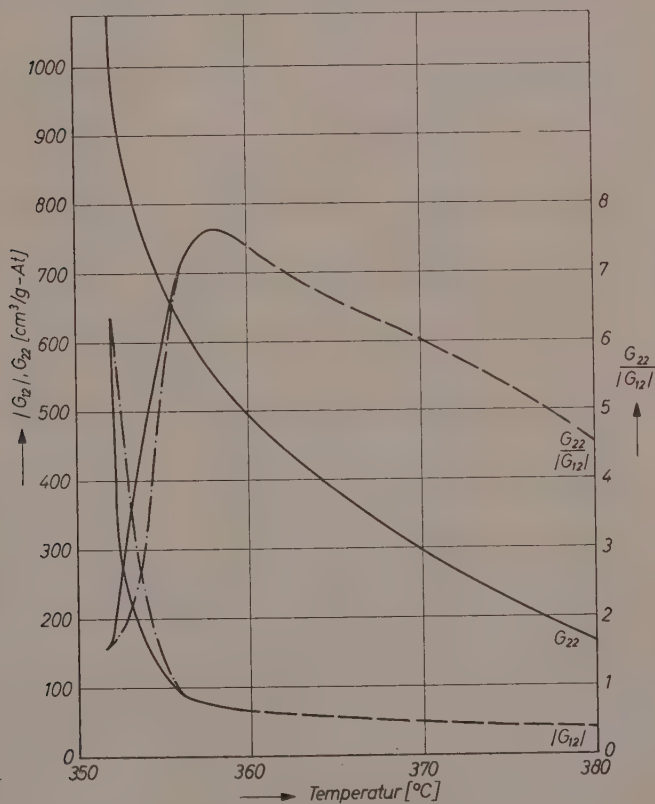


Abb. 1. Verlauf der Funktionen  $G_{22}$ ,  $|G_{12}|$  und  $G_{22}/|G_{12}|$ . ---- theoretische  $|G_{12}|$ -Werte (siehe § 6)

<sup>21</sup> A. MÜNSTER und K. SAGEL, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 296.

sind die experimentellen Werte von  $G_{22}$ ,  $|G_{12}|$  und  $G_{22}/|G_{12}|$  (bei der kritischen Konzentration) für verschiedene Temperaturen dargestellt.

Dabei ist  $G_{22}$  aus thermodynamischen,  $|G_{12}|$  aus röntgenographischen Daten berechnet worden<sup>18</sup>. Der Verlauf der Kurven ist bemerkenswert, soll aber hier nicht weiter diskutiert werden. Er zeigt eindeutig, daß bei Annäherung an den kritischen Punkt  $G_{22}/|G_{12}|$  sich einem endlichen, in der Nähe von 1,5 liegenden Grenzwert nähert. Der

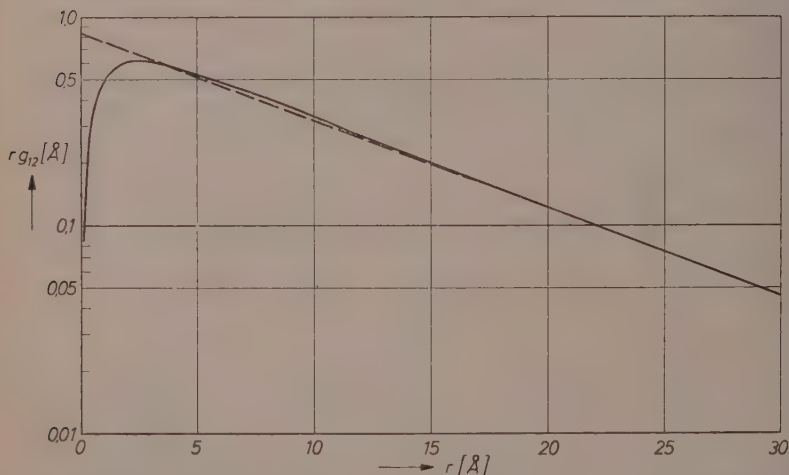


Abb. 2. Lösung der Gl.(26). - - - nullte Näherung Gl.(32). — erste Näherung Gl.(44)

experimentelle Wert für 352 °C,  $G_{22}/|G_{12}| = 1,68$ , kommt dem postulierten Wert für die kritische Temperatur  $G_{22}/|G_{12}| = 1,56$  so nahe, daß die Annahme Gl.(16) als bestätigt gelten kann.

Es ist weiter noch die Frage zu untersuchen, ob die asymptotische Lösung Gl.(32) bis zu hinreichend kleinen  $r$ -Werten eine brauchbare Näherung darstellt oder ob für den Vergleich mit den experimentellen Daten die erste Näherung Gl.(43) benutzt werden muß. Die letztere können wir etwas übersichtlicher schreiben

$$|\hat{g}_{12}| = \frac{4\pi A^2 \bar{v}_2}{|F_{12}^-|} \left[ \frac{e^{-\kappa r}}{r} \frac{1}{b^2} (1 - e^{-br} - bre^{-br}) + \frac{1}{b + \kappa} e^{-(b + \kappa)r} \right], \quad (44)$$

wo  $b$  durch Gl.(41) definiert ist. Sie geht, wenn  $|F_{12}^-|$  aus Gl.(40) berechnet wird, für  $r \rightarrow \infty$  in Gl.(32) über. In Abb.2 sind die Funk-

tionen Gln.(32) und (44) für die gleichen Werte der Parameter dargestellt.

Man sieht, daß ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Kurven nur in der unmittelbaren Nähe des Ursprungs besteht, was praktisch bedeutungslos ist. Zwischen 3 und 10 Å liefert die erste Näherung einen etwas anderen Verlauf. Im Hinblick auf die bisher erreichte Meßgenauigkeit erscheint es jedoch vernünftig, die Auswertung auf der Grundlage der asymptotischen Lösung Gl.(32)

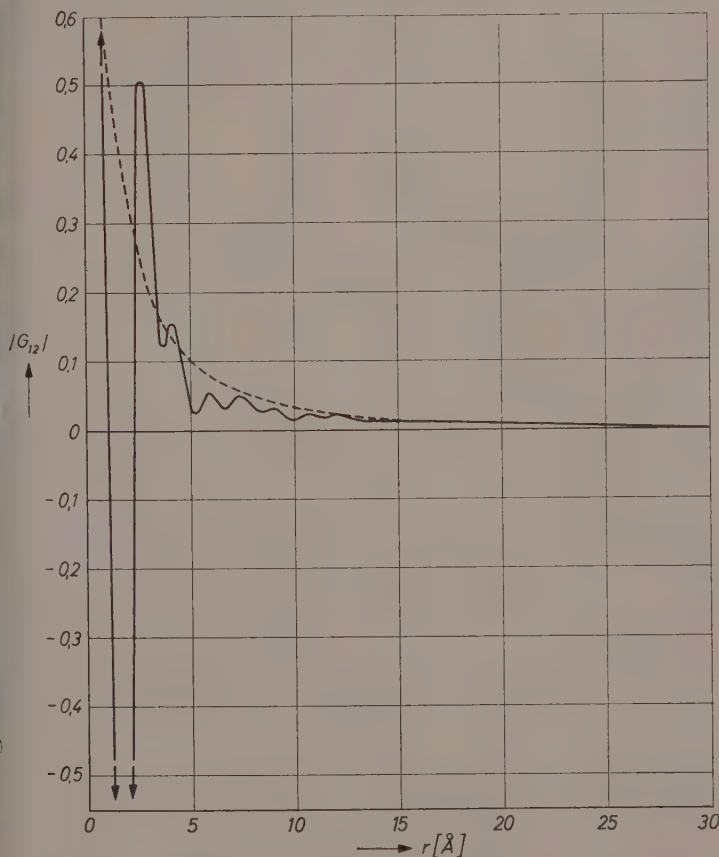


Abb. 3. Experimentelle und theoretische geglättete Korrelationsfunktion für Al-Zn. Kritische Konzentration, 352°C. — experimentelle Kurve, - - - theoretische Kurve

durchzuführen. Dies wird auch dadurch gerechtfertigt, daß [wie man leicht aus Gl.(40) ableitet] auch im Falle der ersten Näherung Gl.(35) gültig bleibt. Bei gleicher Wahl der Parameter bleiben somit das Raumintegral  $|G_{12}|$  wie der asymptotische Verlauf von  $|\hat{g}_{12}|$  unverändert. Die erste Näherung genügt, wie erwähnt (im Gegensatz zu der asymptotischen Lösung) der vorgeschriebenen Randbedingung, was (bei Konstanz von  $|G_{12}|$ ) den etwas modifizierten Verlauf bei kleinen  $r$ -Werten bedingt.

Abb.3 zeigt die aus der korrigierten experimentellen Streukurve für 352°C unmittelbar durch FOURIER-Transformation erhaltene Korrelationsfunktion zusammen mit der theoretischen geglätteten Korrelationsfunktion. Sie läßt erkennen, daß die Theorie jedenfalls die wesentlichen Züge des Effektes wiedergibt.

Für einen quantitativen Vergleich von Theorie und Experiment ist es zweckmäßig,  $r|\hat{g}_{12}|$  logarithmisch gegen  $r$  aufzutragen. In den Abb.4 bis 6 sind auf diese Weise die experimentelle Korrelationsfunktion, die nach dem früher<sup>16</sup> beschriebenen Verfahren aus der experimentellen Streukurve abgeleitete geglättete Korrelationsfunktion und die theoretische Funktion Gl.(32) dargestellt. Dabei ist die Begrenzung der Diagramme durch die erreichte Meß- und Rechengenauigkeit bestimmt.

Für  $r > 5 \text{ \AA}$  wird der Verlauf der geglätteten Korrelationsfunktionen durch die theoretischen Kurven im wesentlichen richtig wiedergegeben. Die für  $r < 5 \text{ \AA}$  auftretenden Abweichungen sind, wie man durch Vergleich mit Abb.2 erkennt, in erster Linie auf die Verwendung der nullten Näherung zurückzuführen; sie erfordern daher keine weitere Diskussion. Die (erheblich kleineren) Abweichungen im Gebiet  $r > 5 \text{ \AA}$  dürften hauptsächlich durch die Unsicherheit der

Tabelle 1

Röntgenographisch bestimmte Werte  
der Parameter in Gl. (32)

$T-T_k$ °C	$A$ $\text{\AA}^3 \text{molekül}^{-1}$	$\kappa$ $\text{\AA}^{-1}$
0,5	1	0,1
1,5	1,2	0,15
2,5	1,6	0,245
4,5	3,5	0,52

Tabelle 2

Vergleich der röntgenographischen  
und thermodynamischen Daten

$T-T_k$	$A/\kappa^2$ röntgeno- graphisch $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$A/\kappa^2$ thermo- dynamisch $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
0,5	50,5	51,6
1,5	32	26
2,5	20,0	23
4,5	7,5	—

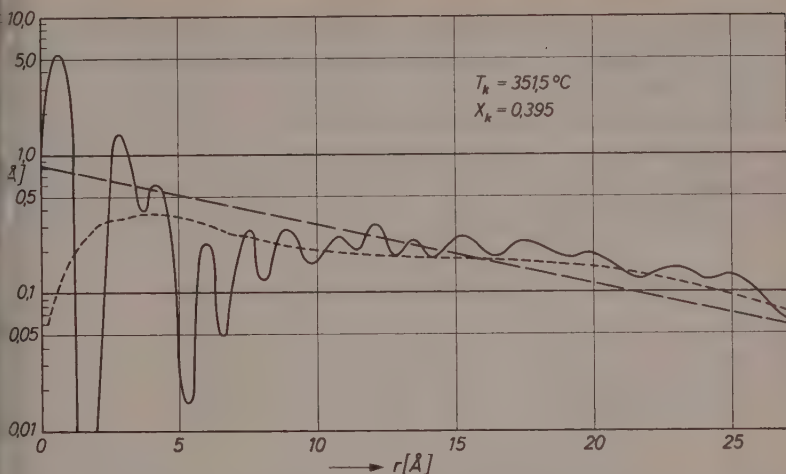


Abb. 4. Korrelationsfunktion für Al-Zn. Kritische Konzentration, 352 °C.  
 — experimentelle ungeglättete Funktion. - - - experimentelle geglättete Funktion. — — theoretische geglättete Funktion, nullte Näherung

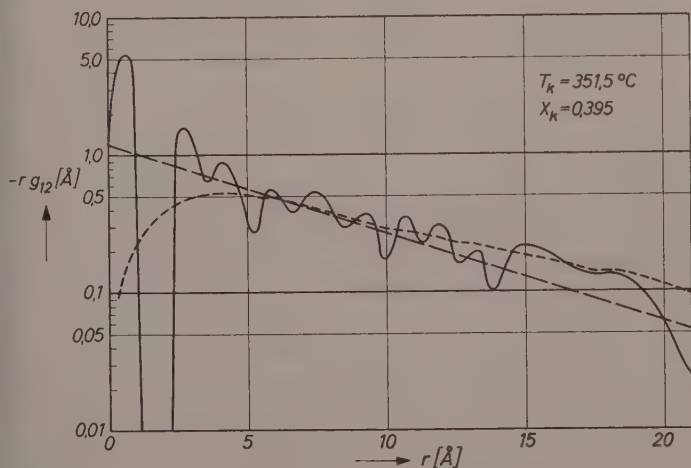


Abb. 5. Korrelationsfunktion für Al-Zn. Kritische Konzentration, 353 °C.  
 — experimentelle ungeglättete Funktion. - - - experimentelle geglättete Funktion. — — theoretische geglättete Funktion, nullte Näherung



experimentellen Daten bedingt sein. Schon der ziemlich unregelmäßige Charakter dieser Abweichungen macht es unwahrscheinlich, daß die Übereinstimmung durch eine Verfeinerung der Theorie verbessert werden kann.

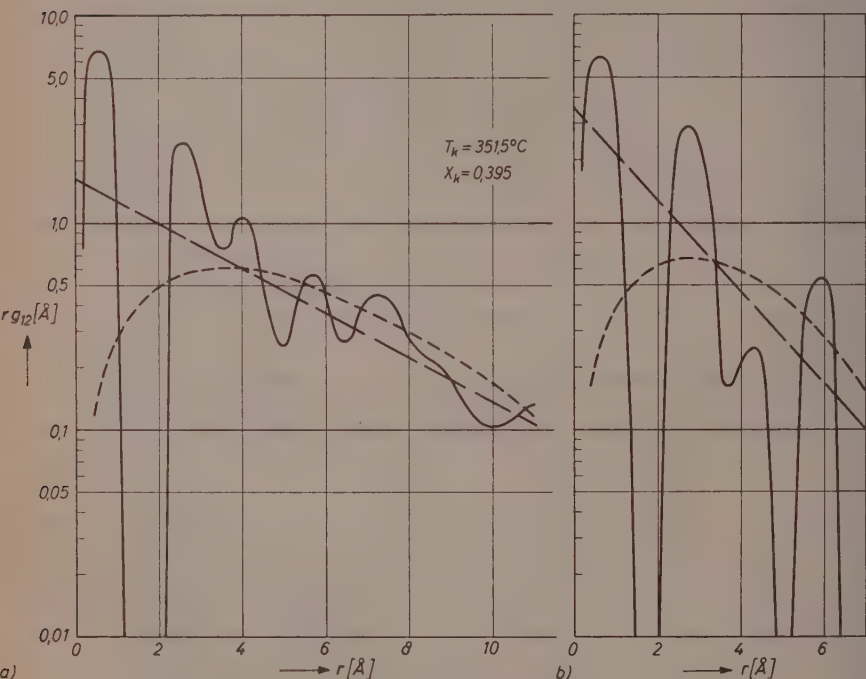


Abb. 6. Korrelationsfunktion für Al-Zn. Kritische Konzentration. experimentelle ungeglättete Funktion. - - - experimentelle geglättete Funktion. — — theoretische geglättete Funktion, nullte Näherung. a) 354 °C, b) 356 °C

In Gl. (32) treten die Größen  $A$  und  $\kappa$  als adjustierbare Parameter auf. Die in Abb. 4 bis 6 benutzten Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Größe  $A/\kappa^2$  kann somit aus röntgenographischen Daten berechnet werden. Da diese Größe nach Gl. (35), (22) und (I 66) auch unabhängig aus rein thermodynamischen Daten berechnet werden kann, liefert der Vergleich dieser Werte eine weitere Prüfung der hier entwickelten Theorie. Dieser Vergleich ist in Tab. 2 durchgeführt.

Die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die beschränkte Genauigkeit der experimentellen Daten befriedigend und bestätigt erneut die Theorie. Es muß allerdings beachtet werden, daß die Näherung Gl.(22) in diese Prüfung eingeht. Unter diesem Gesichtspunkt ist der Vergleich für 352°C völlig unproblematisch, da Gl.(22) hier hinreichend genau erfüllt ist. Die Werte für die beiden höheren Temperaturen sind nicht aus der geglätteten  $G_{22}$ -Kurve der Abb.1, sondern

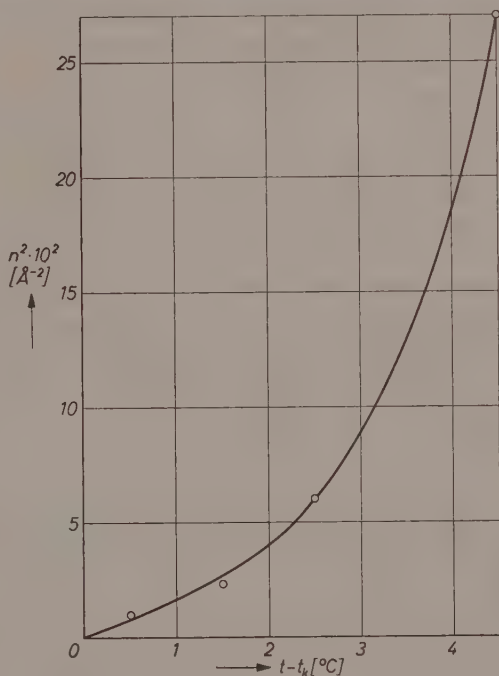


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Größe  $\kappa^2$

aus den Einzelwerten berechnet. Man kann daher schließen, daß hier die Näherung Gl.(22) noch im Bereich der experimentellen Unsicherheit liegt. Entsprechendes gilt für die aus den nicht geglätteten experimentellen und die aus den theoretischen Kurven berechneten  $G_{12}$ -Werte. Die letzteren sind als strichpunktierte Kurven in Abb.1 eingezeichnet.

In Abb.7 ist schließlich  $\kappa^2$  als Funktion der Temperatur dargestellt.

Man erkennt daraus deutlich die starke Abnahme der Korrelation mit steigender Temperatur. Diese Darstellung ist von Interesse im Hinblick auf die kritische Streuung von Neutronen in der Umgebung des CURIE-Punktes von Eisen. Obwohl die Ergebnisse qualitativ den hier behandelten sehr ähnlich sind und eine analoge formale Behandlung zulassen<sup>22,23</sup>, bestehen im einzelnen sehr charakteristische Unterschiede. Die Temperaturabhängigkeit des Parameters  $\kappa$  ist kürzlich nach einer anderen Methode (Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Wellenlänge) von ERICSON-GALULA<sup>24</sup> bestimmt worden. Obwohl sowohl im kritischen Punkt wie im CURIE-Punkt  $\kappa = 0$  wird, ist der Anstieg mit der Temperatur im letzteren Falle weitaus langsamer. Der bei  $Al-Zn$   $0,5^\circ C$  oberhalb  $T_k$  gemessene Wert von  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$  wird bei Eisen erst  $40^\circ C$  oberhalb des CURIE-Punktes erreicht, der Wert  $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ , der bei  $Al-Zn$   $4,5^\circ C$  oberhalb  $T_k$  erreicht wird, liegt bei Eisen  $80^\circ C$  oberhalb des CURIE-Punktes. Die Spin-Spin-Korrelation nimmt daher viel langsamer mit steigender Temperatur ab, als die Paar-Korrelation im Konfigurationsraum der Atome.

Für die Durchführung der numerischen Rechnungen habe ich Frau E. KRÄMER zu danken. Für die Unterstützung dieser Arbeit danke ich der deutschen Forschungsgemeinschaft.

<sup>22</sup> L. VAN HOVE, *Physic. Rev.* **95** (1954) 1374.

<sup>23</sup> H. GERSCH, C. G. SHULL und M. K. WILKINSON, *Physic. Rev.* **103** (1956) 525.

<sup>24</sup> M. ERICSON-GALULA, Dissertation, Paris 1959. Für die Überlassung des Manuskriptes bin ich MME. ERICSON-GALULA zu großem Dank verpflichtet.

## Zur Thermodynamik der Dolomitbildung

### III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

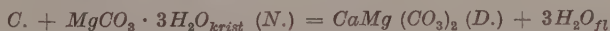
Von

FRANZ HALLA

Laboratorium der S.E.R.A.I., 1091 Chaussée d'Alsemberg, Brüssel

(Eingegangen am 31. 5. 59)

1. Analog zur Dolomitbildung aus kristallisiertem  $\text{CaCO}_3$  (*C.*) und  $\text{MgCO}$  (*M.*) kann auch für die Reaktion

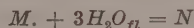


die Änderung der freien Enthalpie zu  $\Delta F_2^\circ = 2190 \text{ cal}$  bestimmt werden.

2. Hieraus und aus dem früher bestimmten Wert  $\Delta F_1^\circ$  der Reaktion



läßt sich für die Hydratation zum Trihydrat (Nesquehonit)



$\Delta F_3^\circ = 1480 \text{ cal}$ ,  $\Delta H_3^\circ = 430 \text{ cal}$ ,  $\Delta S_3^\circ = -3,5 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  ermitteln.

3. Der Vergleich des positiven Wertes  $\Delta H_3^\circ$  mit den für eine Reihe von  $\text{Mg}$ -Salzen berechneten Werten der gewöhnlich negativen Hydratationsenthalpie weist darauf hin, daß — wie schon von anderer Seite vorgeschlagen wurde — *N.* als  $\text{Mg}(\text{OH})(\text{HCO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zu formulieren ist.

4. Die Werte für die scheinbaren Molvolumina des Hydratationswassers führen zu demselben Schluß.

5. Die Rehydratation des durch Entwässerung von *N.* erhaltenen amorphen  $\text{MgCO}_3$  vollzieht sich unter Wärmeabgabe. Die dafür auf indirektem Wege erhaltenen positiven Werte von  $\Delta H_4$  können sich daher nicht auf den eigentlichen Hydratisierungsvorgang beziehen.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>30</sup> wurde ein Verfahren zur Bestimmung der Änderung  $\Delta F_1$  der freien Enthalpie beim Zerfall des Dolomits (*D.*) in seine beiden Komponenten  $\text{CaCO}_3$  [Calcit (*C.*)] und  $\text{MgCO}_3$  [Magnesit (*M.*)] beschrieben. Dieses Verfahren kann, wie

<sup>30</sup> II. = F. HALLA, Z. physik. Chem. Neue Folge 21 (1959) 349.

schon früher<sup>1</sup> gezeigt wurde, auf Fälle verallgemeinert werden, in denen statt des anhydrischen *M.* Hydrate des  $MgCO_3$  an der Reaktion teilnehmen, wie etwa im Falle



des Magnesiumcarbonat-Trihydrats  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ , des Nesquehonits (*N.*).

Die Änderung der freien Enthalpie ist dann durch

$$\Delta F_2 = \frac{1}{2} RT \ln r_\gamma^6 \cdot q_\alpha / q_\gamma \quad (32)$$

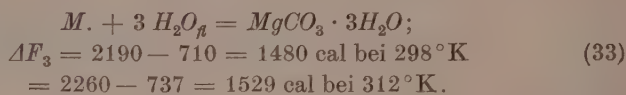
gegeben<sup>1</sup>, wo  $r_\gamma$  die Aktivität des Wassers in der Lösungsphase  $\gamma$  (mit den Bodenkörpern *D.* + *N.*) bedeutet.  $\Delta F_2$  und die Ausgangswerte<sup>1</sup> sind in Tab.1 angegeben.

Tabelle 1.  $\Delta F_2$  und Sättigungskonzentrationen  $c \equiv [Ca]$  und  $m \equiv [Mg]$  in der Lösungsphase  $\gamma$  (*D.* + *N.* als Bodenkörper) in Millimolen/l ( $P_{CO_2} = 1 \text{ Atm.}$ )

$t^\circ C$	$c_\gamma$	$m_\gamma$	$q_\gamma \cdot 10^3$	$q_\alpha$ (aus Tab.1 in I)	$q_\alpha / q_\gamma$	$\Delta F_2$
25	$0,235 \pm 0,065$	$216,5 \pm 5,3$	1,085	2,95	$2,72 \cdot 10^3$	2190
38,8	$0,249 \pm 0,012$	$149,5 \pm 1,4$	1,664	2,61	$1,59 \cdot 10^3$	2266

Zwischen den in Tab.1 angegebenen Werten von  $\Delta F_2$  und den aus den entsprechenden Löslichkeitsprodukten berechneten (für *N.* wurde  $L_N^{25^\circ} = 1 \cdot 10^{-5}$  nach KLINE<sup>31</sup> genommen) besteht eine noch krassere Diskrepanz als bei  $\Delta F_1$ . Die Ursache dieser zusätzlichen Abweichung muß in der Tatsache gesucht werden, daß das Trihydrat gegenüber dem anhydrischen *M.* keine stabile Phase darstellt, sondern über das basische Carbonat ständig, wenn auch langsam in *M.* überzugehen sucht, falls Wasser zugegen ist<sup>32</sup>. Ob das angegebene  $L_N$  wenigstens einem metastabilen Gleichgewicht entspricht, ist daher fraglich.

Indem wir die Differenz zwischen den Gl.(1) und (31) und zwischen den entsprechenden Werten von  $\Delta F_1$  und  $\Delta F_2$  bilden, erhalten wir für die Reaktion

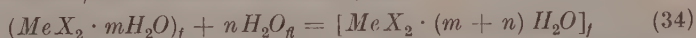


<sup>31</sup> W. D. KLINE, J. Amer. chem. Soc. **51** (1929) 2093.

<sup>32</sup> J. D. D'ANS und G. GLOSS, Kali **32** (1938) 155; vgl. Gmelins Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Mg [B] S. 309–311, 321 (1939).

Aus diesen beiden Werten folgt  $\Delta S^0 = -3,5 \text{ cal/}^\circ\text{C}$  und  $\Delta H_3 = 436$  bzw. 433 cal. Demnach ist der Zerfall des Trihydrats mit Abnahme der freien Enthalpie verbunden, es ist gegenüber  $M$ . instabil, wie dies schon aus der viel größeren Sättigungskonzentration des ersteren zu entnehmen ist. Jedenfalls aber kann die Tatsache, daß selbst nach einer Differenzbildung — wie sie nötig war, um Gl. (33) abzuleiten — derart plausible Werte resultieren, einiges Vertrauen in die Methode a) erwecken.

$\Delta H_3$  stellt die Hydratationsenthalpie für 3 Mole  $H_2O$  dar; sie hat den für Hydratation in fester Phase ganz ungewöhnlichen Wert  $+436/3 = 145 \text{ cal/Mol } H_2O$ , da sonst die Hydratationsenthalpien durchwegs negativ sind, wie in Tab. 2 für eine Reihe von  $Mg$ - und  $Ca$ -Salzen gezeigt werden soll. In dieser Tabelle sind die Werte von  $\Delta H^\circ/n$  und  $\Delta F^\circ/n$  für Reaktionen des Types



zusammengestellt, wie sie sich aus den entsprechenden Daten der „Selected Values“<sup>33</sup> berechnen. Wo  $n \neq 1$  ist, stellt  $\Delta H^\circ/n$  einen Durchschnittswert dar.

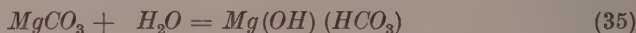
Tabelle 2.  $\Delta H^\circ/n$  (und  $\Delta F^\circ/n$ ) für die Reaktion (34), berechnet aus den „Selected Values“ für einige  $Mg$ - und  $Ca$ -Salze (in Kcal)

Salz (anhydr.)	m	n	$\Delta H^\circ/n$	$\Delta F^\circ/n$	Salz m	n	$\Delta H^\circ/n$	
$MgCO_3$	0	3	+ 0,145	+ 0,493				
$MgCl_2$	0	1	— 9,43	— 7,85	$CaCl_2$	0	1	— 6,8
	1	1	— 6,52	— 4,52		1	1	— 2,1
	2	2	— 5,69	— 4,90		2	2	— 4,05
	4	2	— 3,40	— 0,90		4	2	— 3,2
$MgBr_2$	0	6	— 6,93	—				
$MgO$	0	1	— 8,84	— 6,48	$CaO$	0	1	— 15,6
$MgO \cdot MgCl_2$	0	6	— 3,26	—	$CaCl_2 \cdot 3CaO$	0	3	— 17,2
	6	10	— 1,55	—		3	13	— 2,6
$Mg(ClO_4)$	0	2	— 6,75	—				
	2	4	— 5,5	—	$Ca(NO_3)_2$	0	2	— 3,68
$Mg(NO_3)_2$	0	6	— 4,29	—		2	1	— 0,43
						3	1	— 1,95
$MgSO_4$	0	1	— 6,0	—				
	1	3	— 2,9	—	$CaSO_4$	0	1/2	+ 0,22
	4	2	— 2,25	—		1/2	2	— 2,74
	6	1	— 1,95	—				

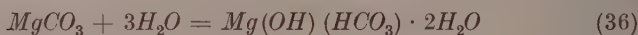
<sup>33</sup> F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE and I. JAFFE, „Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties“, Circular of the Nat. Bureau of Standards, Washington 1952, S. 373ff., 386ff.



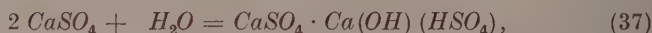
Unter allen Werten der Tab. 2 finden sich nur beim  $MgCO_3 \cdot 3 H_2O$  und beim  $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$  positive Werte für  $\Delta H^0/n$ . In beiden Fällen wird man annehmen können, daß die Bindung eine andere ist als bei den übrigen Hydraten, etwa im Sinne einer beginnenden Hydrolyse



bzw.



und



so daß die zuerst eintretende  $H_2O$ -Molekel eine ganz andere Funktion hat als die übrigen.

Zum selben Schluß gelangt man bei Betrachtung der scheinbaren Molvolumina des Hydratwassers. Man hat

	<i>M. G.</i>	<i>d</i>	<i>V</i> cm <sup>3</sup>
$MgCO_3 (M.)$	84,33	2,9583	27,75
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$	138,38	1,808	76,6
$MgCO_3 \cdot 5H_2O$	174,41	1,73	100,7

Die Differenz zwischen den beiden ersten *V*-Werten ergibt 16,28 cm<sup>3</sup> je Mol  $H_2O$ , also fast den Wert für den unverbundenen Zustand, die Differenz zwischen dem zweiten und dritten 12,05 cm<sup>3</sup>, also eine bedeutende Kontraktion, wie sie dem echten Hydratwasser entspricht.

Zu der Formulierung des Trihydrats nach Gl. (36) ist bereits DAVIS<sup>34</sup> auf Grund der Tatsache gelangt, daß dieses Salz  $\frac{2}{3}$  seines Wassers verliert, wenn es in trockenem Zustande bei 100°C in einem Luftstrom oder in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit (Xylol), mit höherem Siedepunkt als das Wasser, erhitzt wird. Die dritte Wassermolekel wird erst bei viel höherer Temperatur und dann immer zusammen mit etwas  $CO_2$  ausgetrieben.

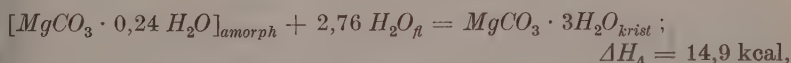
Zum gleichen Schluß sind D'ANS und GLOSS<sup>32</sup> gelangt, die tensiometrisch (bei 34°C) die ausschließlich unter  $CO_2$ -Abspaltung verlaufende Reaktion



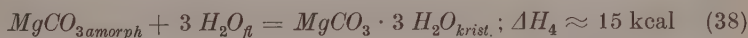
<sup>34</sup> W. A. DAVIS, J. Soc. chem. Ind. 25 (1906) 738.

verfolgt haben. Dabei ergaben sich  $CO_2$ -Tensionen bis 950 mm (nach 208 Tagen), die nach längerer Zeit wieder zurückgingen. Wir kommen auf dieses Verhalten gleich wieder zurück. Die letztgenannten Autoren bemerken zu diesem Befund: Ginge die  $CO_2$ -Abspaltung nicht so langsam vor sich, so wäre  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$  zwar ein schlechter, aber doch ein Explosivkörper.

Mit dem oben angegebenen Wert für  $\Delta H_3$  scheint der Befund von LANNUNG und JENSEN<sup>35</sup> in Widerspruch zu stehen. Diese Autoren haben bei der Rehydratation des bis auf eine Zusammensetzung  $MgCO_3 \cdot 0,24 H_2O$  entwässerten Trihydrats *negative* Hydratationswärmen gefunden, die je Mol flüssigen Wassers von  $-3,2$  bis  $-7,3$  kcal gehen. Für die vollständige Rehydratation geben die Autoren die Gleichung



die wir für die folgenden Betrachtungen zu



vereinfachen wollen. Kombinieren wir diese Gleichung mit Gl.(33) unter Berücksichtigung von  $\Delta H_3 \approx 0,4$  kcal, so ergibt sich für den Übergang



da jedenfalls  $\Delta F' > 0$  sein muß:

$$\Delta F' - \Delta H' = -T\Delta S' > 15 \text{ kcal}$$

und demnach  $S_{krist} > S_{amorph}$ , was unmöglich ist.

Nun sind diese negativen Hydratationswärmen nicht direkt bestimmt, sondern aus der Temperaturabhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks berechnet worden. Unter diesen Umständen erscheint es zweifelhaft, ob die beobachteten Partialdrucke wirklich dem Vorgang Gl.(38) und nicht etwa nur einem Teilvorgange dieses Bruttovorgangs, nämlich einer Adsorption des Wassers an einer der gebildeten intermediären Phasen zuzuschreiben sind, also einem Oberflächen- und keinem Volumvorgang.

<sup>35</sup> A. LANNUNG und A. TOVBORG JENSEN, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 25 (1949) 12.

Auf das Auftreten eines derartigen Vorganges scheint auch das oben erwähnte rückläufige Verhalten des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks bei der Reaktion Gl. (38) hinzudeuten.

Das Ergebnis eines Handversuches bestätigte diese Vermutung.

2,9720 g = 0,02148 Mole  $\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurden im Luftstrom bei  
200 °C auf

1,9337 g = 0,02148 Mole  $\text{MgCO}_3 \cdot 0,32 \text{H}_2\text{O}$  entwässert.

1,0383 g = 0,0576 Mole  $\text{H}_2\text{O}$  Verlust.

Zur entwässerten Substanz wurden in einem Dewar ungefähr die abgegebene Menge Wasser (1,05 g) hinzugefügt. Es ergab sich eine *Temperaturerhöhung* von 10,3 °C. Mit der Molarwärme 18, die sowohl für  $\text{MgCO}_3$  (Magnesit) wie für  $\text{H}_2\text{O}$  gilt, ergibt sich, daß jedenfalls

$$-\Delta H_4 > (1 + 3) 18 \cdot 10,3 = 0,74 \text{ kcal}$$

sein muß, da der Wasserwert des Kalorimetergefäßes nicht berücksichtigt wurde.

Herrn R. WAROQUIER bin ich für die Durchführung des Versuchs zu Dank verpflichtet.

## Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in Magnesium—Blei-Schmelzen

Von

A. KNAPPWOST und G. HÖRZ

Institut für physikalische Chemie der Universität Tübingen

Mit 9 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 6. 59)

Viskositätsmessungen in Schmelzen des Systems  $Mg-Pb$  in der Umgebung der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  mit der Methode des schwingenden Hohlkörpers liefern Viskositätsisothermen mit einem Maximum bei  $Mg_2Pb$ . Das Verschwinden dieser Maxima bei höheren Temperaturen kann nicht auf die Dissoziation der Gruppierung  $Mg_2Pb$  zurückgeführt werden. Die nach der Theorie des Selbstdiffusionskoeffizienten von K. SCHÄFER berechnete Aktivierungsenergie des viskosen Fließens hat ebenfalls bei der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  ein Maximum, das auf der Grundlage des Löchermodells der Flüssigkeiten erklärt werden kann. Die Ergebnisse stützen die durch die früheren Aktivitäts-, Enthalpie- und insbesondere Leitfähigkeitsmessungen in  $MgPb$ -Schmelzen gewonnene Vorstellung, daß die Schmelze des  $Mg_2Pb$  im Sinne der Beschreibung eines Grenzfalles aus einer relativ dichten nichtidealen Mischung von  $Mg$ - und  $Pb$ -Atomen besteht, in die elektronenlokalisierende Gruppen  $Mg_2Pb$  eingelagert sind.

Unsere Untersuchungen über die Aktivität des  $Mg$ , die Enthalpie und insbesondere die elektrische Leitfähigkeit in Schmelzen des Systems  $Mg-Pb$  in der Umgebung der unter einem negativen Volumensprung schmelzenden Verbindung  $Mg_2Pb$  führten uns zu dem Schluß, daß die Schmelze des  $Mg_2Pb$  neben einer relativ dichten Packung von  $Mg$ - und  $Pb$ -Atomen noch die elektronenlokalisierende Gruppierung  $Mg_2Pb$  als Restaggregate enthält \*<sup>1</sup>. Nach diesen Messungen ist bei Temperaturen  $< 1000^\circ C$  die Abnahme des realen Mischungszustandes und die Aufspaltung der Restaggregate mit der

\* Anmerkung bei der Korrektur: G.-M. SCHWAB und A. HELL [Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61** (1957) 6] kommen bei der Untersuchung der katalytischen Dehydrierung der Ameisensäure an flüssigen Amalgamen zu dem Schluß, daß auch in den flüssigen Legierungen des  $Hg$  mit  $Cd$ ,  $Cu$ ,  $Ag$  und  $Pb$  elektronenverbrauchende intermetallische Verbindungen vorliegen.

<sup>1</sup> A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

Temperatur in Übereinstimmung mit der großen Mischungswärme in diesem System von  $-2,4 \text{ kcal/g-Atom}^2$  nur gering. Diesem Ergebnis widerspricht aber scheinbar der Verlauf der Viskosität  $\eta$  in diesem System. Wenn auch Viskositätsdaten in einem Zweistoffsystem einen höheren Aussagewert haben als in einem Einstoffsystem und deshalb vorteilhaft zu Studien in Zweistoffsystemen herangezogen werden können<sup>3</sup>, so ist doch die mit zunehmender Temperatur schnell eintretende Abflachung der Maxima in den Viskositätsisothermen des Systems  $Mg-Pb$  nicht mit der Auflösung heteropolarer Bindungen in Zusammenhang zu bringen, sondern muß und kann anders erklärt werden. Bestätigt und eventuell gedeutet werden muß aber noch der von GEBHARDT und Mitarbeitern mitgeteilte Befund, daß sich die Maxima mit zunehmender Temperatur nach höheren  $Mg$ -Werten hin verschieben<sup>4</sup>.

Mehr als von der Viskosität selbst erwarten wir Aussagen über den Bindungszustand in den  $Mg-Pb$ -Schmelzen von der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens auf Grund des Löchermodells der Flüssigkeiten. Da mit der Methode des schwingenden Hohlkörpers<sup>5</sup> die Möglichkeit besteht, die Viskosität metallischer Schmelzen auch bei höheren Temperaturen genau zu messen, entstand der Wunsch, Viskositätsmessungen höchst erreichbarer Genauigkeit an  $Mg-Pb$ -Schmelzen, insbesondere in der Umgebung der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$ , durchzuführen, um einerseits der Frage der Verschiebung der Viskositätsmaxima mit der Temperatur kritisch nachzugehen und andererseits hinreichend genaue Unterlagen zu gewinnen, die eine Prüfung unserer Vorstellung über die Struktur der Schmelze des  $Mg_2Pb$  gestatten.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Flüssigkeiten sind mehrere empirische Formeln mitgeteilt worden. Eine Zusammenstellung dieser Formeln und eine eingehende Diskussion des Problems findet sich bei EUCKEN<sup>6</sup>. Im Prototyp dieser Gleichungen

$$\eta = \text{const} \exp \left( -\frac{A}{T} \right) \quad (1)$$

$A$ : Konstante

$T$ : Absolute Temperatur

<sup>2</sup> W. SEITH und O. KUBASCHEWSKI, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43** (1937) 743.

<sup>3</sup> G.-M. SCHWAB und E. KOLB, Z. physik. Chem. Neue Folge **3** (1955) 52.

<sup>4</sup> E. GEBHARDT, M. BECKER und E. TRÄGNER, Z. Metallkunde **46** (1955) 90.

<sup>5</sup> A. KNAPPWOST, Z. physik. Chem. **200** (1952) 81.

<sup>6</sup> A. EUCKEN, Lehrbuch der chemischen Physik. Leipzig 1944, Bd. II, 2 S. 908.

wird der Exponent  $\frac{A}{T}$  oft in die Form  $\frac{Q}{RT}$  gebracht, wodurch  $Q$  die Bedeutung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens bekommt.

Die auf der Grundlage des Löchermodells der Flüssigkeiten von K. SCHÄFER entwickelte Theorie des Selbstdiffusionskoeffizienten der Flüssigkeiten<sup>7</sup> führt zu der Gleichung:

$$\eta = 4,1 \cdot 10^{-4} \frac{T}{\Theta_D \cdot \Delta V_e} \cdot \exp \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right) \quad (2)$$

$\Theta_D$  : DEBYE-Temperatur

$\Delta V_e$  : Änderung des Molvolumens beim Schmelzen

$\varepsilon$  : Aktivierungsenergie pro Partikel

$k$  : BOLTZMANN-Konstante,

die trotz der für viele andere Probleme nicht ausreichenden Näherung der Annahme kugelförmiger Löcher in der Flüssigkeit ohne Einführung weiterer anzupassender Konstanten für einatomige Flüssigkeiten bemerkenswert gut zutrifft und weitere empirisch gefundene Gesetzmäßigkeiten verstehen läßt<sup>8</sup>. Für die spätere Diskussion unserer experimentellen Befunde ist es vorteilhaft, daß die Aktivierungsenergie in der Theorie von K. SCHÄFER nicht kontinuumsphysikalisch definiert ist, sondern die Energie für den Übertritt einer Partikel aus der Lochoberfläche in das Loch bedeutet.

### Experimentelle Methodik

Für die Viskositätsmessungen wählten wir die gegen Suspensionen, z. B. Oxydhäute, weitgehend unempfindliche und störende Eintauchkörper vermeidende Methode des schwingenden Hohlkörpers. Sie beruht auf der Abhängigkeit des Dämpfungsdekrementes  $\lambda$  eines in Torsionsschwingungen versetzten Hohlkörpers (Tiegel), der mit der Flüssigkeit der Viskosität  $\eta$  und der Dichte  $\rho$  gefüllt ist. Diese Methode und ihre Theorie, die zu einfachen Gleichungen führte, wurde von uns neu entwickelt und bereits eingehend beschrieben<sup>9</sup>. Die früher für ein spezielles Problem von O. E. MEYER<sup>10</sup> entwickelten Gleichungen waren zu unhandlich und daher der Anwendung der Methode nicht förderlich. Die strenge Theorie für den mit einer Flüssigkeit gefüllten Hohlzylinder liefert eine ungefähre Proportionalität zwischen

<sup>7</sup> K. SCHÄFER, Kolloid-Z. 100 (1942) 313.

<sup>8</sup> Vgl. bei A. EUCKEN, loc. cit.

<sup>9</sup> A. KNAPPWOST, loc. cit. 5.

<sup>10</sup> O. E. MEYER, Wied. Ann. 43 (1891) 1.



$\lambda$  und  $\sqrt{\eta \cdot \varrho}$ . Daher sind gelegentlich Gleichungen  $\lambda = f(\eta, \varrho)$  aufgestellt worden, die als Reihenentwicklungen nach  $\sqrt{\eta \cdot \varrho}$  aufzufassen sind und die wegen der Notwendigkeit, drei oder mehrere Konstanten durch Messungen an Eichflüssigkeiten zu bestimmen, sehr unbequem sind<sup>11, 12</sup>. Wir konnten zeigen, daß man für den Bereich  $\frac{\eta}{\varrho} < G$ , wobei  $G$  ein von Tiegelradius  $r$  und Schwingungsdauer  $\tau$  abhängiger, experimentell leicht erkennbarer Grenzwert ist, mit einer Gleichung mit nur einer Konstante  $\alpha_0$

$$(\lambda - \lambda_0) \tau^{\frac{3}{2}} = \alpha_0 \sqrt{\eta \cdot \varrho} \quad (3)$$

( $\lambda_0$ : Leerderelement)

auskommt. Für einen etwas weiteren Bereich gilt die folgende Gleichung mit einer zweiten Konstante:

$$(\lambda - \lambda_0) \tau^{\frac{3}{2}} = \alpha_0 \sqrt{\eta \cdot \varrho} - \beta_0 \eta. \quad (4)$$

Eichmessungen an Quecksilber und organischen Flüssigkeiten erwiesen die Notwendigkeit, für die bei uns vorliegenden Verhältnisse von Tiegelradius und Schwingungsdauer des Systems die zweikonstantige Gleichung zu benutzen. Unter Berücksichtigung der Wärmeausdehnung von Tiegelmateriale und Schmelze erhielten wir die für jede Versuchstemperatur gültige Gleichung

$$(\lambda - \lambda_0) \tau^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\varrho}{\varrho_0} = \alpha_0 (1 + \gamma t) \sqrt{\eta \cdot \varrho} - \beta_0 \eta, \quad (5)$$

wobei  $\varrho$  und  $\varrho_0$  die Dichtewerte der Schmelze bei der Versuchstemperatur bzw. bei der Bezugstemperatur  $T_0$  (Schmelz- oder Liquidus-Temperatur) bedeuten,  $\gamma$  der Ausdehnungskoeffizient des Tiegelmateriale und  $t$  die Übertemperatur über  $T_0$  ist. Die Eichkonstanten  $\alpha_0$  und  $\beta_0$  enthalten neben konstanten Faktoren den Tiegelradius  $r_0$  und die Füllhöhe  $h_0$  bei  $T_0$ . Wir führten die Messungen in einem von uns früher entwickelten Hochtemperatur-Viskosimeter durch, das wir schon bei Viskositätsbestimmungen im System Magnesium—Zinn<sup>13</sup> benutzt hatten und nun noch weiter verbesserten. Der Aufbau des Viskosimeters geht aus Abb. 1 hervor.

<sup>11</sup> H. THIELMANN und A. WIMMER, Stahl u. Eisen **47** (1927) 389.

<sup>12</sup> M. R. HOPKINS und T. C. TOYE, Proc. physic. Soc. Sect. B **63** (1950) 773.

<sup>13</sup> A. KNAPPWOST und E. BURKARD (nicht veröffentlicht).

Das Torsionssystem besteht im wesentlichen aus einem 225 mm langen und 0,15 mm starken Stahldraht, einem daran hängenden Gestänge aus Stahl und dem Meßtiegel aus Eisen. Es ist im Torsionskopf des turmförmigen Aufbaus zentrierbar aufgehängt und reicht

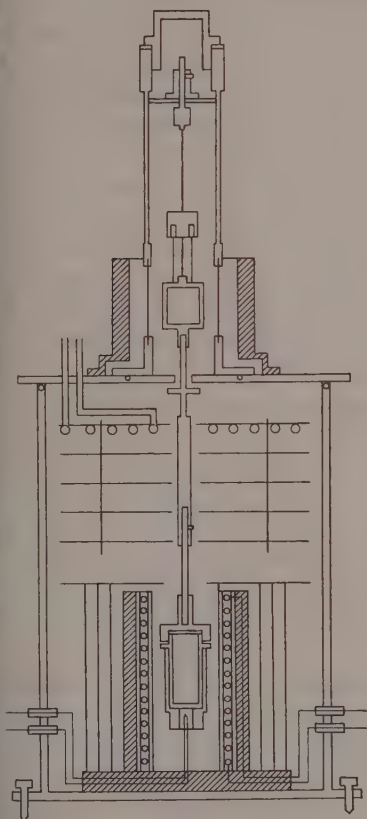


Abb. 1

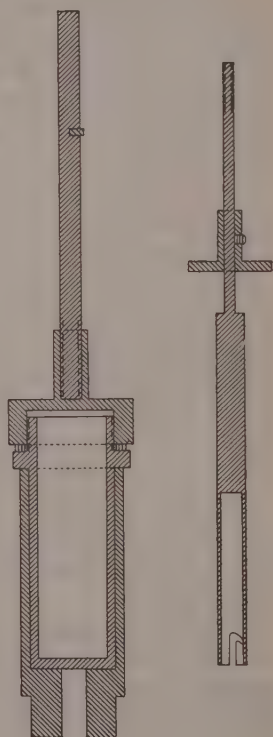


Abb. 2

Abb. 1. Viskosimeter nach dem Prinzip des schwingenden Hohlkörpers. Die Torsionsschwingungen werden im turmförmigen Aufbau des Viskosimeters durch ein auf einen Kupferzylinder wirkendes magnetisches Drehfeld, erzeugt von dem Stator eines Asynchronmotors, erschütterungsfrei angeregt

Abb. 2. Tiegel mit Haltestange und aufgeschrumpftem, die Temperatur homogenisierendem Kupfermantel. In die Bohrung des Ansatzstückes dieses Kupfermantels ragt von unten das Thermoelement, ohne den Tiegel zu berühren. Rechts: Gestänge mit Bajonettverschluß zur Aufhängung des Tiegels

durch eine Bohrung der Deckplatte in den Viskosimeterkessel. Sehr bewährt hat sich das schon von KNAPPWOST und BURKARD<sup>13</sup> benutzte Verfahren der bequemen erschütterungsfreien Schwingungsanregung über den zwischen Torsionsdraht und Gestänge eingeschalteten Kupferzylinder durch ein magnetisches Drehfeld, das kurzzeitig im Stator eines über den turmförmigen Aufbau geschobenen Drehstrom-Asynchronmotors erzeugt wurde. Zur Anzeige der Schwingungen diente ein Lichtzeiger. Der mit der Schmelze gefüllte Tiegel ließ sich mittels eines Bajonettverschlusses starr, aber lösbar mit dem Gestänge verbinden. Wir achteten auf bewegungsfreie Verbindung der Einzelteile, auf Achsensymmetrie und insbesondere auf eine feste, bewegungsfreie Einspannung des Torsionsdrahtes.

Da sich Eisen weder merklich in Blei noch in Magnesium löst, konnten wir für die wegen der Oxydation und Verdampfung schwierig zu handhabenden Schmelzen Eisentiegel benutzen. Abb. 2 zeigt die Tiegelform, die sich nach Vorversuchen am besten bewährt hatte. Der Tiegel (Innendurchmesser 20 mm, Innenhöhe 70 mm) besaß an seinem oberen Ende ein metrisches Gewinde, unter dem sich eine ringförmige, ebene Dichtungsfläche befand. Hierauf lag eine Kupferringdichtung. Der zugehörige Sechskantdeckel des Tiegels, dessen unterer Rand als Gegendichtungsfläche plangedreht war, ließ sich mittels eines Schlüssels sehr fest gegen die weichgeglühte Kupferdichtung aufschrauben. Auf diese Weise konnten wir eine ausreichende Dichtigkeit der Tiegel erzielen und somit Reaktionen der Schmelzen mit der Luft sowie Verdampfungserscheinungen nahezu vollständig unterdrücken.

Ein auf den Eisentiegel warm aufgezogener Kupferhohlzylinder mit Ansatzstück sorgte für eine Homogenisierung der Temperatur über die ganze Tiegellänge und ermöglichte die Temperaturmessung der Schmelze, ohne daß ein Thermoelement in die Schmelze eintauchte. Ein *Pt—PtRh*-Thermoelement ragte in die Bohrung des Kupferfortsatzes des Tiegels bis auf einige Millimeter unter den Boden des Eisentiegels. Noch vorhandene Unterschiede zwischen gemessener und wahrer Temperatur der Schmelzen ermittelten wir unter Ausnutzung des Effektes, daß bei der Erstarrung von Metallschmelzen die Dämpfung des Torsionssystems sich sprunghaft änderte. Wir nahmen die Dämpfung und die Meßtemperatur in Abhängigkeit von der Zeit bei sehr langsamer Abkühlung auf und konnten dann den auftretenden Sprung in der Dämpfungskurve der bekannten Er-

starrungstemperatur der Schmelze zuordnen und somit letztere mit der gemessenen Temperatur vergleichen. Die erhaltenen Temperaturunterschiede lagen zwischen 2 und 10°C. Wir berücksichtigten sie in der Eichkurve des Thermoelements. Um den Schutz der Legierungsschmelze auch in den Fällen zu gewährleisten, in denen der Tiegel eventuell etwas undicht wurde und ferner, um eine Oxydation des Tiegels zu vermeiden, führten wir die Viskositätsmessungen in einer langsam strömenden, trockenen und von Restsauerstoff befreiten Argon-Atmosphäre von 200 Torr durch. Bei diesen Drucken ist die Störung des Torsionssystems durch Konvektionsströmungen des Gases hinreichend klein. Da der Ofenstrom bei Temperaturen unter 800°C wegen magnetischer Rückwirkungen auf den Eisentiegel abgeschaltet werden mußte, gaben wir dem Ofen eine große Wärmekapazität durch einen dicken Mantel aus Schamottegrieß. Der radiale und axiale Wärmeverluststrom wurde durch mit Magnesiumoxyd berauchte Strahlungsbleche aus Nickel und Aluminium herabgesetzt und der Torsionsdraht zusätzlich durch eine wassergekühlte Kupferscheibe geschützt. Durch Zündkerzen gelang es, die Stromzuleitungen hinreichend gasdicht in das Innere des Viskosimeterkessels zu führen.

### Viskositätsmessungen an flüssigem Blei

Da wir sehr genaue  $\eta$ -Bestimmungen anstrebten, erprobten wir die Zuverlässigkeit der Methode und der Gl. (4) an einer Blei-Schmelze aus „Braubacher Feinstblei 99,99“. Die Einwaage wurde unter Zugrundelegung der Dichteangaben von PELZEL<sup>14</sup> so bemessen, daß sich beim Schmelzpunkt eine Füllhöhe von 50 mm einstellte.

Bei den Versuchen gingen wir folgendermaßen vor: Der verschlossene Tiegel mit der abgewogenen Menge Blei wurde am Torsionssystem befestigt und in den auf 900°C aufgeheizten Ofen gebracht, das Viskosimeter evakuiert und mit Argon bis zu einem Druck von 200 Torr gefüllt. Nach Eintreten des Temperaturgleichgewichtes wurde der Ofenstrom abgeschaltet und das Torsionssystem durch das magnetische Drehfeld über den Kupferzylinder in Schwingungen versetzt. Das Dämpfungsdekrement ließ sich nach der Formel

$$\lambda = \frac{\ln a_p - \ln a_q}{p - q} \quad (6)$$

<sup>14</sup> E. PELZEL, Z. Metallkunde 32 (1940) 7.

ermitteln, wobei  $a_p$  und  $a_q$  die Größe des  $p$ -ten bzw.  $q$ -ten Ausschlages in einer aufeinander folgenden Reihe von Schwingungen bedeuten. Je nach Höhe der Temperaturen konnten zur Bildung eines Mittelwertes 3 bis 6 Schwingungsfolgen zu je 3 Schwingungen ausgenutzt werden. Nach Bestimmung der Schwingungsdauer aus 6 Schwingungen und Festlegung des Nullpunktes der Schwingungen wurde das System entlastet, der Ofenstrom wieder eingeschaltet und auf eine solche Stärke gebracht, daß sich im Temperatur-Gleichgewicht eine um 30 bis 60°C niedrigere Temperatur einstellte. Auf diese Weise

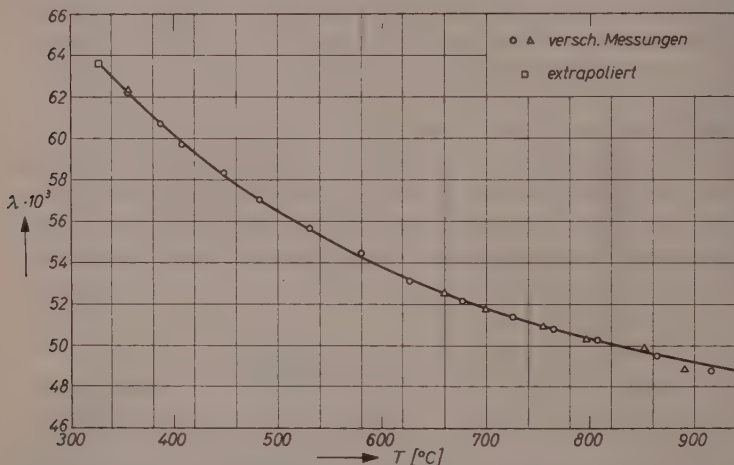


Abb. 3. Dämpfungsdekrement der Torsionsschwingungen bei der Vermessung von flüssigem Blei

bestimmten wir die Dämpfung und Schwingungsdauer bis in die Nähe des Erstarrungspunktes der Schmelze. Der durch die beginnende Abkühlung während der Ofenabschaltung entstehende Fehler war stets  $< 0,5\%$ . Dies folgt aus dem Vergleich von Dekrementmessungen bei eingeschaltetem und abgeschaltetem Ofenstrom bei Temperaturen jenseits der Curie-Temperatur des Eisens. Die Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Dämpfungsdekrements in Abb.3 zeigt die geringe Streuung der so gewonnenen Meßpunkte. Das von der Gasreibung und vor allen Dingen der Materialdämpfung herrührende Leerdekrement  $\lambda_0$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmten wir bei leerem Tiegel ganz analog. Zur Auswertung der Gl.(4) entnahmen wir die Dichtewerte der erwähnten Arbeit von PELZEL. Die



Eichkonstanten  $\alpha_0$  und  $\beta_0$ , die sich auf den Tiegelradius bei der Schmelztemperatur und eine Füllhöhe von 50 mm beziehen, bestimmten wir aus Eichmessungen an Chloroform, Aceton und Quecksilber, deren Dichte und Viskositätswerte der Literatur entnommen wurden<sup>15</sup>. Für die Berechnung von  $\eta$  benutzten wir graphisch gemittelte Werte des Produktes  $(\lambda - \lambda_0) \tau^{\frac{3}{2}}$ , so daß die Darstellung der Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur in Abb.4 den mittleren Streufehler von  $\pm 1\%$  nicht enthält. In Abb.4 sind auch die Viskositätswerte des Bleis von BIENIAS und SAUERWALD<sup>16</sup> sowie GERING und

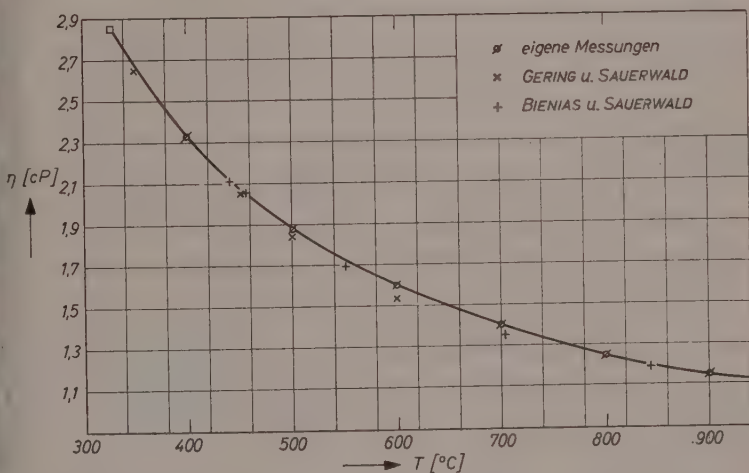


Abb. 4. Temperaturfunktion der Viskosität  $\eta$  von flüssigem Blei

SAUERWALD<sup>17</sup>, die eine stationäre Methode (verfeinertes Quarz-Kapillar-Viskosimeter) benutzten, eingezeichnet. Die größte Abweichung im gesamten Temperaturbereich zwischen 327 °C und 900 °C ist mit 3,5% klein im Vergleich zu den sonst auftretenden Differenzen bei Viskositätsmessungen verschiedener Autoren. Die gewonnenen Ergebnisse sprechen für die Leistungsfähigkeit unserer Methode und zeigen für unseren Fall die Anwendbarkeit der zweikonstantigen Gl.(4) bzw. (5).

<sup>15</sup> Handbook of Chemistry and Physics, Chem. Rubber Publish. Co. 1956.

<sup>16</sup> A. BIENIAS und F. SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927) 51.

<sup>17</sup> K. GERING und F. SAUERWALD, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935) 204.



### Viskositätsmessungen im System Magnesium—Blei

Zur Bestimmung der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität flüssiger Magnesium—Blei-Legierungen untersuchten wir Proben mit 19,86, 24,28, 28,25, 30,28, 31,04, 34,64, 39,90 und 50,73 At.-% *Pb* zwischen der jeweiligen Liquidus-Temperatur und 900°C. Zur Erschmelzung der Legierungen verwandten wir „Braubacher Feinstblei 99,99“ und Magnesium „reinst“ in Stangen. Die Herstellung der Versuchsproben erforderte besondere Schutzmaßnahmen.

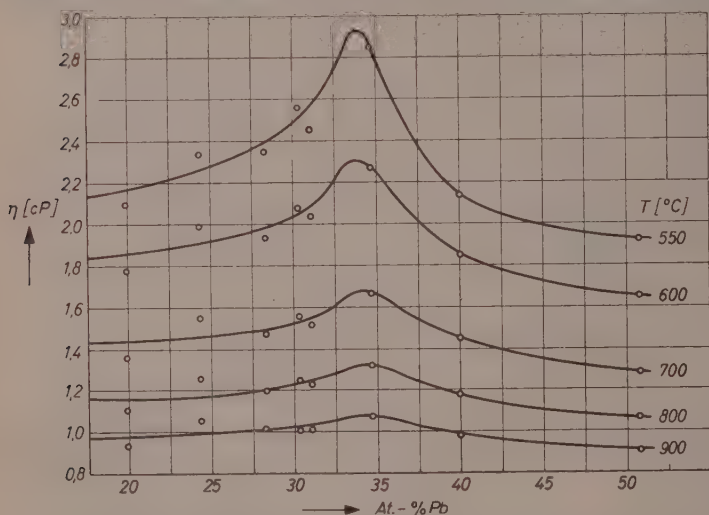


Abb. 5. Viskosität-Konzentrations-Isothermen im System *Mg—Pb*

Wegen des hohen Dampfdrucks und der Reaktionsfähigkeit des Magnesiums erschmolzen wir die Legierungen unter einer Schutzdecke des eutektischen Gemisches *LiCl—KCl*. Da wir die Tiegel nur im kalten Zustand sicher verschließen konnten, mußten wir die Proben erstarren lassen. Dabei war eine Ausweitung des geeichten Tiegels wegen der Volumenzunahme am Erstarrungspunkt unbedingt zu verhindern. Wir stellten deshalb die Schmelze in einem Durchlauf-ofen her, der es gestattete, den Tiegel aus der heißen Zone kontinuierlich in kältere Zonen zu überführen, wobei die Schmelze von unten her erstarren und bei der Ausdehnung nach oben ausweichen konnte. Den Tiegel versahen wir mit einem dünnen Graphitanstrich, umgaben ihn mit einem Kohletiegel und schützten ihn zusätzlich durch eine

Leuchtgasatmosphäre. Das Schutzsalz entfernten wir bis auf einen kleinen Rest, der bei allen Legierungen gleich war. Die Einwaagen wurden wiederum so bemessen, daß sich beim Liquiduspunkt der Legierung im Meßtiegel eine Füllhöhe von 50 mm einstellte. Zur Berechnung der Dichte der Schmelzen am Liquiduspunkt und bei Temperaturen darüber betrachteten wir die Legierungen für diese Zwecke hinreichend genau als ideale Mischungen aus  $Mg_2Pb$  und  $Pb$  bzw.  $Mg_2Pb$  und  $Mg$ . Die Dichteangaben für die Komponenten entnahmen wir den Arbeiten von KUBASCHEWSKI und HÖRNLE<sup>18</sup>, SAUERWALD<sup>19</sup> sowie PELZEL<sup>20</sup>. Die Beschaffenheit des Tiegelinhaltes nach den Versuchen ergab keine Anhaltspunkte für Oxyd- oder Nitridbildung. In allen Fällen war noch Schutzsalz vorhanden, und die freiliegende Legierung zeigte metallischen Glanz. Die Gewichtsverluste waren stets  $< 0,5$  g. Später ausgeführte Analysen auf Magnesium (als  $Mg_2P_2O_7$ ) und Blei (als  $PbSO_4$ ), denen der gesamte Tiegelinhalt zugrunde gelegt wurde, lieferten Abweichungen von der Zusammensetzung der Einwaage von nur wenigen Promille.

In Abb. 5 sind die Viskositäts-Konzentrations-Isothermen dargestellt. Beim Atomverhältnis von  $Mg_2Pb$  liegt, wie auch schon von GEBHARDT und Mitarbeitern<sup>21</sup> festgestellt, ein Maximum der Viskosität, das bei  $900^\circ C$  nur noch klein ist. Dagegen können wir die von GEBHARDT und Mitarbeitern gefundene mit zunehmender Temperatur fortschreitende Verschiebung des Maximums bis zu 25 At.-%  $Pb$  nicht bestätigen. Wir sind nicht sicher, ob die kleine von uns beobachtete Viskositätsüberhöhung bei 25 At.-%  $Pb$  als reell anzusehen ist. In der isothermen Darstellung haben wir deshalb diese kleinen Nebenmaxima unterdrückt.

### Erörterung der Meßergebnisse

Es liegt nahe, das Maximum in den Viskositäts-Konzentrations-Isothermen allein auf strukturelle Besonderheiten in den betreffenden Schmelzen zurückzuführen und den Abbau der Viskositätsüberhöhung mit zunehmender Temperatur durch eine Dissoziation ausgezeichneter Bindungszustände zu erklären. Unsere Überlegungen ergeben jedoch, daß die Verhältnisse nicht so einfach deutbar sind.

<sup>18</sup> O. KUBASCHEWSKI und R. HÖRNLE, Z. Metallkunde 42 (1951) 129.

<sup>19</sup> F. SAUERWALD, Z. Metallkunde 38 (1947) 188.

<sup>20</sup> E. PELZEL, loc. cit.

<sup>21</sup> E. GEBHARDT, M. BECKER und E. TRÄGNER, loc. cit.

Zunächst ist zu beachten, daß die Liquiduslinie im Zustandsdiagramm des Systems Magnesium—Blei bei der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  ebenfalls ein Maximum aufweist und deshalb mindestens ein Teil der Viskositätsüberhöhung der Überhöhung des Liquiduspunktes zuzuschreiben ist. Gelegentlich ist deshalb in analogen Fällen vorgeschlagen worden<sup>22</sup>, solche Meßwerte zu vergleichen, die gleichen Temperaturabstand von der Liquiduskurve haben. Bei Systemen mit intermetallischen Verbindungen erscheint dieses Verfahren jedoch nicht sinnvoll, da der Schmelzvorgang in einem Intervall abläuft, das von Schmelze zu Schmelze verschieden groß ist. Was den Abbau des Maximums betrifft, so werden wir später zeigen, daß dieser schon zumindest größtenteils dadurch erklärbar ist, daß die Viskosität der Schmelzen exponentiell mit der Temperatur abnimmt.

Wir betrachten nun die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens. Zu ihrer Ermittlung müssen wir auf die Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität zurückgehen. Die einfachste Darstellung des Viskositäts-Temperatur-Zusammenhanges als Exponentialgesetz stammt von ANDRADE<sup>23</sup>

$$\eta = A' \exp \left( \frac{Q'}{RT} \right). \quad (7)$$

Die Gleichung von K. SCHÄFER, die wir bevorzugen, hat dagegen nach Gl. (2) die Form

$$\eta = A \cdot T \exp \cdot \left( \frac{Q}{RT} \right). \quad (8)$$

$A'$  und  $A$  sind Konstanten,  $Q'$  und  $Q$  haben die Bedeutung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens. Bei einfachen Flüssigkeiten haben sich diese beiden Beziehungen gut bewährt; insbesondere kann die Gl. (8) die experimentellen Ergebnisse in einem größeren Temperaturbereich gut wiedergeben. Für dieselbe experimentelle Kurve ergeben sich je nach verwendeter Bestimmungsgleichung natürlich verschiedene Werte für die Aktivierungsenergie, und zwar gilt wegen

$$Q' = R \frac{d \ln \eta}{d 1/T} \quad (9)$$

und

$$Q = R \frac{d \ln \eta/T}{d 1/T} \quad (10)$$

$$Q' = Q - RT. \quad (11)$$

<sup>22</sup> F. WEIBKE und O. KUBASCHEWSKI, Thermochemie der Legierungen, Berlin 1943.

<sup>23</sup> E. N. DA C. ANDRADE, Nature [London] 125 (1930) 309.

Ist etwa Gl.(8) mit temperaturkonstantem  $Q$  exakt gültig, dann nimmt  $Q'$  linear mit zunehmender Temperatur ab. Eine Temperaturabhängigkeit der empirisch gewonnenen Aktivierungsenergie kann also ihre Ursache in der Ungültigkeit der zugrunde gelegten Gleichung haben. Bei der Darstellung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von der Konzentration empfiehlt es sich, Werte zu vergleichen, die

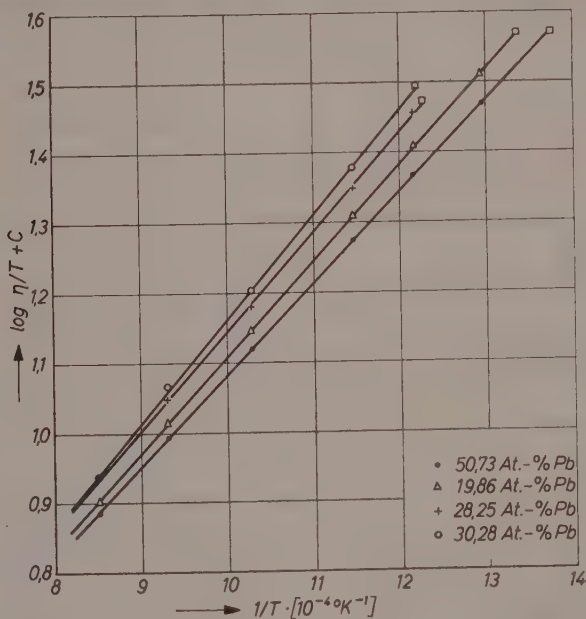


Abb. 6. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von  $Mg-Pb$ -Schmelzen genügt am besten der aus der Theorie des Selbstdiffusionskoeffizienten von K. SCHÄFER folgenden Gleichung

auf eine Bezugstemperatur reduziert sind. Nach Untersuchungen von HRBEK<sup>24</sup> unter Heranziehung eines umfangreichen Versuchsmaterials vieler Autoren ist die Aktivierungsenergie der Viskosität von Metallschmelzen in erster Näherung der absoluten Schmelztemperatur proportional. Ähnliche Beziehungen gelten für die Selbstdiffusion und in einigen Fällen auch für die Fremddiffusion in festen Metallen

<sup>24</sup> A. HRBEK, Z. Metallkunde 48 (1957) 134 und 603.

nach früheren theoretischen Ansätzen von BRAUNE<sup>25</sup> und Experimentalstudien von JOST<sup>26</sup>. HRBEK setzt für die reduzierte Aktivierungsenergie

$$\omega = \frac{Q}{RTm}, \quad (12)$$

wobei  $T_m$  die Schmelz- bzw. Liquidus-Temperatur ist. Er wurde auf diese Größe geführt bei der Aufstellung einer reduzierten Gleichung für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität unter Anwendung des

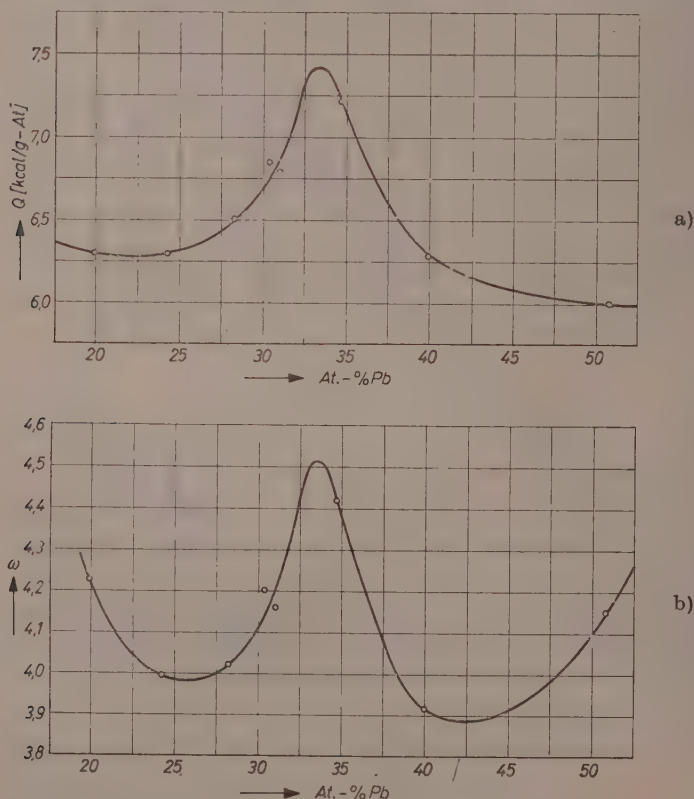


Abb. 7. Die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und die reduzierte Aktivierungsenergie haben im System  $Mg-Pb$  an der Stelle  $Mg_2Pb$  ein Maximum

<sup>25</sup> H. BRAUNE, Z. physik. Chem. 110 (1924) 147.

<sup>26</sup> W. JOST, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen, Leipzig 1937, ferner W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids and Gases. New York 1952.



Theorems der übereinstimmenden Zustände. Bei Metall-Schmelzen erhält man für  $\omega$ -Werte vorwiegend um 3. Bei Systemen aus zwei Metallen muß sich im Falle einer idealen Mischung wieder ein Wert um 3 ergeben.

Um die Aktivierungsenergie  $Q$  zu erhalten, versuchten wir, unsere Ergebnisse durch die aus der Theorie von K. SCHÄFER folgende Formel 8 zu beschreiben. Abb. 6 zeigt, daß diese Beziehung mit konstantem  $Q$  gut erfüllt ist. Die Aktivierungsenergie ermittelten wir nach Gl. (10) und reduzierten sie auf die Liquidus-Temperatur nach Gl. (12). In der Darstellung  $Q$  bzw.  $\omega$  als Funktion der Blei-Konzentration ergibt sich bei der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  ein Maximum, das im zweiten Fall nur unwesentlich abgeschwächt ist (Abb. 7).

Die Wahl der Liquidus-Temperatur als Bezugstemperatur nach der Empfehlung von HRBEK halten wir allerdings nicht für zwingend, da der Schmelzvorgang außer bei der Verbindung  $Mg_2Pb$  in einem Intervall abläuft. Eher könnte die Bezugstemperatur zwischen der eutektischen Temperatur und dem Liquiduspunkt liegend angenommen werden. Dann würde das Maximum der Aktivierungsenergie noch etwas abgeschwächt werden, ohne jedoch zu verschwinden.

Da in allen Fällen bei uns die Aktivierungsenergie nach Abb. 6 von der Temperatur unabhängig herauskommt, schließen wir, daß die Abflachung der Maxima in den Viskositätsisothermen mit zunehmender Temperatur nicht auf einer Dissoziation heteropolarer Bindungsanteile beruhen kann. Wir werten den Abbau der Maxima, wenigstens größtenteils, als Folge der natürlichen Eigenschaft der Exponentialfunktionen, mit zunehmender Temperatur trotz verschiedener konstanter Faktoren im Exponenten asymptotisch gegen den Grenzwert 1 zu streben. Schreibt man etwa das Verhältnis zweier Viskositätswerte  $\eta_1$  und  $\eta_2$  an, wo  $\eta_1$  einer Schmelze nahe dem Maximum und  $\eta_2$  einer Schmelze außerhalb der Überhöhung zugeordnet sein soll, so erhält man

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = C \cdot \exp [(Q_1 - Q_2)/RT] = C \exp \left( \frac{D}{T} \right) \quad (13)$$

und sieht unmittelbar, daß bei konstantem  $D$ , aber wachsendem  $T$  das Verhältnis  $\eta_1/\eta_2$  immer kleiner wird und gegen den Grenzwert  $C$  strebt.

Das Maximum in der Aktivierungsenergie bei der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  entspricht der seit langem bekannten Tatsache, daß in realen Mischungen mit negativer Mischungswärme auch ein Maximum der Viskosität auftritt, dessen Lage mit der Lage des Maximums der



Mischungswärme zusammenfällt<sup>27</sup>. Thermodynamisch wird ein solches Verhalten wenigstens in den Grundzügen dadurch verständlich, daß bei einer nichtidealen Mischung die Verdampfungswärme nicht mehr wie bei einer idealen Mischung als Linearkombination der Verdampfungswärmen  $L_{v_1}$  bzw.  $L_{v_2}$  der Komponenten

$$L_{v_{ideal}} = \gamma_1 L_{v_1} + \gamma_2 L_{v_2} \quad (14)$$

( $\gamma$ : Molenbruch) gegeben ist, sondern noch additiv die Mischungswärme  $W_m$  enthält

$$L_{v_{real}} = \gamma_1 L_{v_1} + \gamma_2 L_{v_2} + W_m \quad (15)$$

Da nun die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens in der Regel ein Bruchteil  $\delta$  der Verdampfungswärme ist, so erhält man daher ein Maximum der Aktivierungsenergie in einer Mischung, wenn die Mischungswärme negativ ist. Auf solchen Überlegungen aufbauend, sind Formeln für die Viskosität von Mischungen abgeleitet worden<sup>28</sup>. Eine Allgemeingültigkeit dieser Formeln kann man aber nicht erwarten, da insbesondere nicht einzusehen ist, daß der Faktor  $\delta$  für das letzte Glied von Gl.(15) den gleichen Wert haben soll wie für die beiden ersten Glieder. Unsere folgenden Modellbetrachtungen machen eine solche Annahme unwahrscheinlich.

Wir versuchen nun, über diese thermodynamischen Betrachtungen hinaus den Verlauf der Aktivierungsenergie über das System  $Mg-Pb$  molekularkinetisch zu analysieren: Eine Erhöhung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens gegenüber einer Bezugsschmelze bedeutet eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für den Eintritt eines Randatoms in ein Loch oder bzw. und eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Wanderung der Partikel längs des Lochrandes.

Nach unserer Vorstellung, daß die Schmelze des  $Mg_2Pb$  eine dichte Packung von  $Mg$ - und  $Pb$ -Atomen darstellt, in der Reste der elektronenlokalisierenden Gruppierung  $Mg_2Pb$  eingebettet liegen, läßt sich das Maximum der Aktivierungsenergie bei der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  folgendermaßen verstehen:

Wir unterscheiden für die folgenden Betrachtungen nur zwei Grenzfälle, da Übergangsfälle schwierig modellmäßig darstellbar sind. Für

<sup>27</sup> Vgl. etwa W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids and Gases. New York 1952.

<sup>28</sup> E. L. LEDERER, Kolloid-Beih. 34 (1932) 330; Nature [London] 139 (1936) 27.

beide Fälle nehmen wir, und zwar nicht nur aus Darstellungsgründen, die Löcher als etwa flach quaderförmig (Spalten) an. In Wirklichkeit hat man sich diese Spalten entgegen unserer Zeichnung merklich enger vorzustellen, sonst wäre die Aktivierungsenergie für den Eintritt eines Atoms in den Spalt nicht solch ein kleiner Bruchteil der Verdampfungswärme, wie er von uns gefunden wurde. Beispielsweise beträgt für Blei

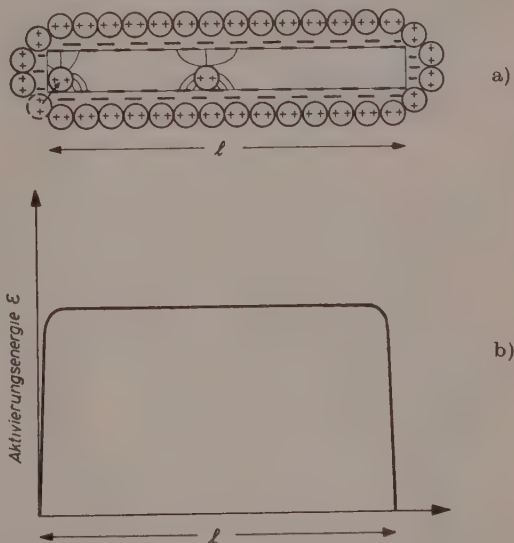


Abb. 8. Stark idealisierte Darstellung eines Grenzfalles für den Eintritt einer Partikel eines reinen Metalls in ein Loch. Dieses Loch ist nicht nur aus Darstellungsgründen als Spalt, allerdings der Übersichtlichkeit halber, viel zu breit gezeichnet worden.

Der Betrag der Aktivierungsenergie wird benötigt für den Eintritt der Partikel in das Loch, während die Bewegung längs des Lochrandes die Bewegung einer positiven Ladung in konstantem Abstand gegen eine quasi homogene negative Ladung des Elektronenkollektivs keine Arbeit erfordert. Nach dem Wiedereintritt der Partikel in die Lochwand rechts ist insgesamt der Energiewall von Abb. 8b überwunden worden.

die Verdampfungswärme am Schmelzpunkt 36 200 cal/g-Atom, während sich aus unseren Messungen für die Aktivierungsenergie des viskosen Fließens, also für den Eintritt eines Blei-Atoms in ein Loch, ein Wert von 3850 cal/g-Atom und damit der Bruchteil  $\delta = 0,106$  ergibt.

Fall 1: Die Schmelze sei rein metallisch, bestehe also aus einer der Komponenten, z. B.  $Mg$  (Abb. 8). Ein  $Mg$ -Ion trete in das Loch. Es bedarf dazu einer Aktivierungsenergie, die gegeben ist durch den Bruchteil  $\delta$  der Verdampfungswärme/Grammatom dividiert durch die LOSCHMIDTSche Zahl  $N_L$ , also  $\varepsilon = \frac{\delta \cdot L_v}{N_L}$ . Zur Bewegung längs der

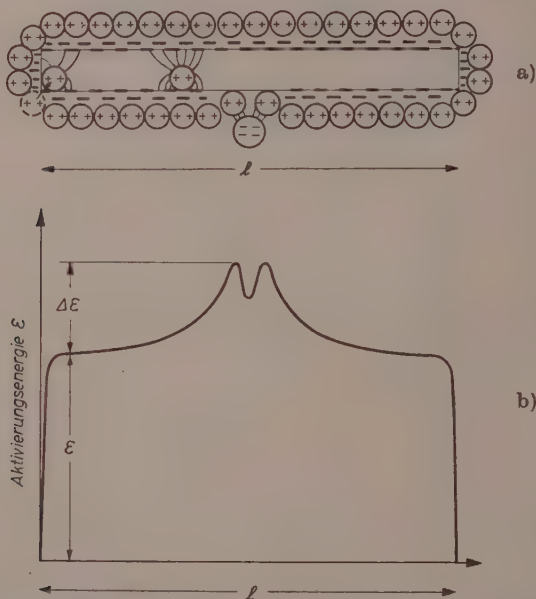


Abb. 9. Stark idealisierte Darstellung eines weiteren Grenzfalles. In der unteren Lochwand liegt die elektronen-lokalisierende Gruppierung  $Mg_2Pb$ , in deren Umgebung die Elektronendichte abgesunken ist. Die Bewegung der in das Loch eingetretenen Partikel längs der Wand erfordert jetzt eine zusätzliche Aktivierungsenergie, die nach einer Abschätzung etwa die gleiche Größenordnung hat wie diejenige, die für den Eintritt der Partikel in das Loch benötigt wird. Nach dem Wiedereintritt der Partikel in die Lochwand rechts ist insgesamt der Energiewall von Abb. 9b überwunden worden

Strecke  $l$  ist in dem hier betrachteten Grenzfalle keine Energie nötig, da sich eine positive Ladung mit konstantem Abstand gegen eine quasi homogene negative Ladung wie bei einer negativ geladenen Kondensatorplatte bewegt. Nach dem Wiedereintritt in die Lochwand hat das Teilchen den in Abb. 8b dargestellten Energiewall überwunden.

Fall 2: Das  $Mg$ -Ion werde wieder mit der Aktivierungsenergie  $\epsilon$  in das Loch befördert (Abb. 9). Es trifft bei seiner Bewegung längs der Strecke  $l$  auf die elektronenlokalisierende Gruppierung  $Mg_2Pb$ , in deren Umgebung die Elektronendichte abgesunken ist. Zur Überwindung dieser Stelle muß es zusätzlich eine Aktivierungsenergie  $\Delta\epsilon$  aufbringen, die sich für diesen idealisierten Grenzfall rein elektrostatisch berechnen läßt. Unter Berücksichtigung der Feldverzerrung ergibt sich  $\Delta\epsilon$  nach einer Überschlagsrechnung nahezu von der gleichen Größenordnung wie  $\epsilon$ . Hat das  $Mg$ -Ion diese Stelle passiert und tritt es rechts wieder in den Lochrand ein, so hat es insgesamt den in Abb. 9b dargestellten Energiewall überwunden.

Es lassen sich noch weitere Fälle, z. B. der Sprung einer ganzen Gruppierung  $Mg_2Pb$  oder eines Bausteins dieser Gruppierung in ein Loch, beschreiben, wozu ebenfalls höhere Aktivierungsenergien nötig sind. Doch mag der Fall 2 zur Erklärung der gefundenen Erhöhung der Aktivierungsenergie in  $Mg_2Pb$ -Schmelzen genügen.

Der Anstieg der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens in der Umgebung der Zusammensetzung  $Mg_2Pb$  stützt also die durch unsere Aktivitäts-, Enthalpie- und Leitfähigkeitsmessungen gewonnene Vorstellung, daß die Schmelze des  $Mg_2Pb$  trotz des negativen Volumsprungs beim Schmelzen nicht rein metallisch ist, sondern „heteropolare Bindungsanteile“ enthält. Quantitative Aussagen über den Anteil der  $Mg_2Pb$ -Gruppierungen erscheinen schwierig. Würde man sich allein auf den großen Betrag der Mischungswärme stützen, so käme man auf einen relativ hohen Anteil. Der stark negative Volumsprung beim Schmelzen und der anomale negative Sprung des elektrischen Widerstandes beim Schmelzpunkt schließen aber von vornherein eine hohe Konzentration von Gruppen  $Mg_2Pb$  etwa des Volumens, wie es im Antifluoritgitter des festen  $Mg_2Pb$  eingenommen wird, aus. Die dichte metallische Packung der  $Mg$ - und  $Pb$ -Atome, in der wir uns die  $Mg_2Pb$ -Gruppierungen eingelagert denken, ist daher alles andere als eine ideale Mischung. Das entwickelte Bild über die Struktur der Schmelze des  $Mg_2Pb$  ist sicher nur eine rohe Näherung im Sinne der Beschreibung eines Grenzfalles. Es existieren zweifellos alle Übergänge, die für viele Zwecke auch die summarische Kennzeichnung der Schmelze des  $Mg_2Pb$  als eine dichte Packung einer nichtidealen Mischung rechtfertigen dürften.

Für die Förderung dieser Arbeit durch Sachbeihilfen danken wir dem Verband der Chemischen Industrie.

### Kurze Mitteilung

## Zum Verhalten der Atomwärme des Galliums in der Nähe des Schmelzpunktes

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 5. 10. 59)

Aus Veröffentlichungen anderer Autoren über die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme von Metallen geht hervor, daß diese vor Umwandlungspunkten einen Anstieg zeigt. Um zu untersuchen, ob auch vor dem Schmelzen eines Metalles ein solcher Anstieg der Atomwärme mit steigender Temperatur erfolgt, wurden von uns Messungen an sehr reinem Gallium in Temperaturschritten von etwa  $0,15^\circ$  zwischen  $302^\circ$  und  $305^\circ\text{K}$  durchgeführt.

Hierzu verwendeten wir ein Diphenyläther-Kalorimeter. Das von uns benutzte Gallium hatte einen Reinheitsgrad von  $99,9987\%$ . Der höchste von uns gemessene Wert für die Atomwärme des *Ga* im festen Zustand betrug  $2135\text{ cal/g-Atom}$  bei  $303,30^\circ\text{K}$  und der im flüssigen Zustand  $109\text{ cal/g-Atom}$  bei  $303,75^\circ\text{K}$ .

Der Temperaturverlauf der Atomwärme zwischen den oben genannten Meßpunkten wurde aus dem von W. A. ROTH<sup>1</sup> gefundenen Wert  $-1335\text{ cal/g-Atom}$  für die Schmelzwärme — graphisch extrapoliert (Abb. 1a).

Als Ursache für den Anstieg der Atomwärme in festem *Ga* kurz vor dem Schmelzen wird das starke Anwachsen der Fehlordnung anzusehen sein. Nach einem höchsten Wert fällt mit steigender Temperatur die Atomwärme wieder auf einen annähernd konstanten Betrag. Diese Abnahme läßt sich als Abbau zunächst größerer Atomaggregate in kleinere „Quasikristallite“ deuten. Die Temperaturabhängigkeit der Atomwärme legt einen stetigen Verlauf der Enthalpie- und Entropiekurve (Abb. 1b und 1c) im betrachteten Temperaturgebiet nahe und

<sup>1</sup> W. A. ROTH, I. MEYER und H. ZEUMER, Z. anorg. allg. Chem. **214** (1933) 309.

deutet somit auf den Schmelzprozeß als kontinuierlichen Vorgang hin. Hierfür sprechen auch Messungen von J. JACH und F. SEBBA<sup>2</sup> über das Schmelzen von Gallium. Da sich das Schmelzen somit über einen gewissen Temperaturbereich erstreckt, scheint es nicht sinnvoll, von

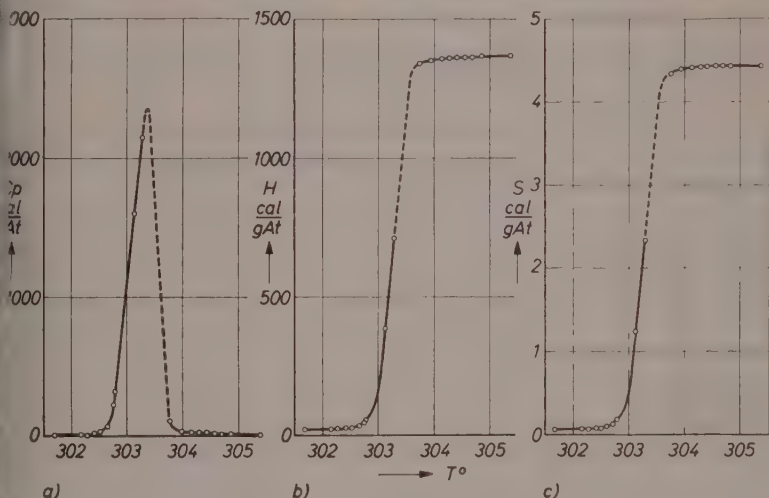


Abb. 1

einem Schmelzpunkt zu sprechen. Will man jedoch diesen Begriff beibehalten, so dürfte der Wendepunkt der Enthalpiekurve (Abb. 1b) hierfür geeignet sein. Dieser Wendepunkt liegt bei unserer Untersuchung am *Ga* bei 303,35° K (30,19°C), also etwa 0,4° oberhalb des im allgemeinen in der Literatur angegebenen Schmelzpunktes von 302,94° K (29,78°C).

H. CORDES und A. DITTMAR

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Braunschweig

<sup>2</sup> J. JACH und F. SEBBA, Trans. Faraday Soc. 50 (1954) 226.



## Buchbesprechung

**Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation.** Von J. KISTEMAKER, J. BIGELEISEN und A. O. C. NIER. North Holland Publishing Company, Amsterdam 1958. Mit 700 Seiten. Preis: DM 55,—.

Dieses umfangreiche Buch stellt das Ergebnis des ersten internationalen Kongresses über Isotopentrennung an natürlich vorkommenden wie auch künstlich hergestellten Elementen dar. Nach zwei einführenden Kapiteln, die teils technische Verfahrensfragen, teils physikalische Grundlagen der Isotopentrenneffekte behandeln, werden in sieben Kapiteln die erfolgreichsten Verfahren der Isotopentrennung beschrieben. Angefangen von Wasserstoff und endend mit Plutonium werden eine große Anzahl von Elementen der Trennung in Isotope unterworfen. Jedes Kapitel enthält die Arbeit mehrerer Autoren und auch verschiedenartige Verfahren. Zunächst werden die Trennungen, die bei chemischen Austauschreaktionen, Chromatographie und Ionenaustauschern auftreten, behandelt. Ein weiteres Kapitel ist der Trennung von Isotopen durch Ionenwanderung in Salzschnmelzen wie auch in wäßrigen Lösungen gewidmet. Das nächste Kapitel behandelt die Verfahren, die sich auf die Destillation gründen. Dann werden die Verfahren, die die Diffusion benutzen, und die Trennungen durch Thermodiffusion vorgetragen. Weiterhin werden die Isotopentrennungen durch Massenspektrographen und elektrisches Massenfilter beschrieben. Zum Schluß wird die Gastrennung durch Ultrazentrifugen behandelt.

Seit der Entdeckung der Isotopie der Elemente im Laufe der Untersuchungen über natürliche Radioaktivität setzten die ersten Versuche zur Trennung von Isotopen ein, die zunächst Pioniercharakter trugen. Die Entdeckung und Trennung des schweren Wasserstoffisotops zeigten zum erstenmal augenfällig die Möglichkeit der Isotopentrennung im technischen Ausmaße. Die Entdeckung der Uranspaltung brachte das Interesse für einen besonders schwierigen Fall von Isotopentrennung. Viele Verfahren wurden in Anwendung gebracht und ein gewichtiger Teil dieses Buches spiegelt diese Anstrengungen und Erfolge wider. Neben der Kernphysik ergibt sich aber auch in Chemie und Biologie bei vielen Problemen die Notwendigkeit, mit getrennten Isotopen zu experimentieren. Ein Ergebnis dieser zum Teil in technischen Dimensionen durchgeführten Isotopentrennungen ist die bereits handelsmäßige Käuflichkeit einiger Isotope.

Dieses Buch bietet eine überwältigende Fülle von Anregungen und stellt für alle, die sich über die moderne Entwicklung auf diesem Gebiet informieren wollen oder auf diesem Gebiet arbeiten, einen unerläßlichen Ratgeber dar.

*H. Korschning*

## Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigem Chlorylfluorid ( $FCIO_2$ )

Von

M. J. HERAS, P. J. AYMONINO und H. J. SCHUMACHER

Instituto Superior de Investigaciones. Facultad de Química y Farmacia  
Universidad Nacional de la Plata, La Plata, R. Argentina

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 11. 5. 59)

Es wurde der thermische Zerfall des Fluorylchlorids bei Temperaturen zwischen 300 und 340 °C und Drucken von 5 bis 450 mm Quecksilber untersucht. Die Reaktion verläuft in Gefäßen aus reinem, geschmolzenem Quarz nahezu homogen. Es handelt sich um eine monomolekulare Reaktion, deren Geschwindigkeitskonstante im angegebenen Bereich druckabhängig ist. Die Reaktionsprodukte haben nahezu die gleiche aktivierende Wirkung wie das unzersetzte Fluorylchlorid. Die aus dem Temperaturkoeffizienten von  $k_\infty$  berechnete Aktivierungsenergie beträgt  $45 \pm 2$  kcal. Die Anzahl der zur Aktivierung beitragen-

den Freiheitsgrade ist 6.  $k_\infty$  kann durch die Gleichung  $k_\infty = 2,3 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-\frac{45000}{4,57 T}}$  sek<sup>-1</sup> dargestellt werden. Der Zerfall erfolgt nach (1)  $FCIO_2 = FClO + O$  und daran anschließend (2)  $O + FCIO_2 = FClO + O_2$ , (3)  $2FClO = 2FCl + O_2$  bzw. (3a)  $FClO \rightarrow Wand \rightarrow FCl + \frac{1}{2}O_2$ .

Das Chlorylfluorid ist eine Substanz, deren Zerfall durch die Gegenwart zahlreicher Fremdstoffe, insbesondere auch durch Wasser, das bereits in kleinsten Mengen wirksam ist, unter Bildung stark gefärbter Substanzen, im wesentlichen höherer Chloroxyde, beschleunigt wird. In Gefäßen aus gewöhnlichem Glas ist der Zerfall, auch bei Ausschluß von Verunreinigungen, bereits bei Temperaturen von etwa 150 °C erheblich und vorwiegend heterogener Natur, in solchen aus Pyrexglas treten entsprechende Geschwindigkeiten erst später, bei etwa 200 °C<sup>1</sup>, auf, und in Vycorgefäßen liegt die Zerfallstemperatur noch höher. In allen Fällen überwiegt jedoch der heterogene Anteil.

<sup>1</sup> W. BASUALDO, Dis. Fac. Química y Farmacia, Univ. Nac. La Plata, 1955.

In Gefäßen aus reinem, geschmolzenem Quarz nimmt die Geschwindigkeit erst bei etwa 300°C bequeme meßbare Werte an. Bei günstigen Verhältnissen von Volumen zu Oberfläche ist der homogene Anteil der Reaktion nunmehr so groß, daß die charakteristischen Größen des homogenen Zerfalls mit Sicherheit bestimmt werden können. Die folgende Arbeit berichtet über die entsprechenden Untersuchungen.

### Die Apparatur<sup>2</sup>

Der Zerfall des Fluorylchlorids erfolgt unter Verdoppelung der Molzahl. Dies ist unabhängig davon, ob primär Chlorfluorid oder ein Gemisch aus Fluor und Chlor entsteht und ob das Fluor ganz oder teilweise mit der Wand reagiert. Bei den Versuchstemperaturen setzt sich freies Fluor in rascher Reaktion mit der Kieselsäure der Wand zu Tetrafluorsilizium und Sauerstoff um. Die Molzahl der Gase ändert sich hierbei nicht. Fluorchlorid reagiert in analoger Weise, wobei das Chlor als solches erhalten bleibt, aber sehr viel langsamer. Der Verlauf der Reaktion wurde dementsprechend durch Druckmessungen verfolgt. Als Manometer wurde ein empfindliches Quarz-Spiralmanometer nach BODENSTEIN benutzt, das als Nullinstrument diente. Der Druck selbst wurde an einem Quecksilbermanometer abgelesen.

Im einzelnen wurde folgende Versuchsanordnung verwendet: Als Reaktionsgefäß diente ein unten geschlossener Zylinder von durchsichtigem, geschmolzenem Quarz von 23 cm Länge, 4,5 cm Innendurchmesser und einem Inhalt von 390 cm<sup>3</sup>. Sein Oberteil war durch eine Quarzkapillare und zwei Quarz-T-Stücke mit dem Spiralmanometer und zwei Metallventilen verbunden, von denen das eine zu der übrigen Apparatur führte, d. h. zu den Analysengefäßen, den Absorbern und den Pumpen, während das andere über eine Quarzkapillare mit einer Quarzfalle verbunden war, die als Vorratsgefäß für das Fluorylchlorid diente. Auf diese Weise war gewährleistet, daß das Fluorylchlorid auf seinem Wege zum Reaktionsgefäß niemals mit Leitungen in Berührung kam, die von Zeit zu Zeit der äußeren Atmosphäre ausgesetzt werden mußten. Die Ventile<sup>1</sup> bestanden aus Aluminium, hatten einen Nickelkonus und Dichtungen aus Teflon.

Der Thermostat bestand aus einem ausgebohrten Aluminiumblock von 33,5 cm Länge, einem Außendurchmesser von 16,5 cm und einem Innendurchmesser von 9,0 cm. Der Block hatte in seiner Längsrichtung zwei Bohrungen, die zur Aufnahme des Temperaturregulators — es wurde ein solcher mit Quecksilberfüllung verwendet — bzw. eines Thermometers dienten. Der Regulator

<sup>2</sup> Einzelheiten siehe M. J. HERAS, Dis. Fac. Química y Farmacia, Univ. Nac. La Plata, 1957.

arbeitete über ein elektronisch gesteuertes Relais. Auf den Block waren in geeigneter Weise durch Glimmerschichten gut isoliert 3 Wicklungen von Widerstandsdraht aufgebracht. Die eine diente zum Anheizen, die zweite zum Aufrechterhalten der Temperatur und die dritte zur Feinregulierung. Das Ganze war nach außen hin durch eine dicke Schicht von Asbest und Glaswolle wärmeisoliert und in einem Mantel aus Eisenblech eingeschlossen. Die größte Temperaturdifferenz längs des Reaktionsgefäßes im Inneren des Reaktionsraumes betrug bei einer Ofentemperatur von  $340^\circ\text{C}$   $0,6^\circ\text{C}$ . Die Temperatur selbst konnte im Gebiet der Messungen,  $300 : 350^\circ\text{C}$ . auf  $\pm 1/10^\circ\text{C}$  konstant gehalten werden. Sie wurde an einem geeichten Thermometer mit  $1/5^\circ$  Einteilung abgelesen. Der Thermostat, durch Gegengewichte gut ausbalanciert, konnte über Rollen leicht gehoben und gesenkt werden.

### Herstellung des Fluorylchlorids

Das Fluorylchlorid wurde nach der Methode von SCHMITZ und SCHUMACHER<sup>3</sup> durch direkte Reaktion zwischen durch mit Stickstoff verdünntem Fluor und Chlordioxyd hergestellt. Es wurde in einer Quarzapparatur mit Fluorüberschuß gearbeitet. Das erhaltene Produkt war wasserklar und konnte bereits nach einmaliger Destillation als völlig rein angesehen werden.

### Die Versuche

Durch Vorversuche war festgestellt worden, daß die Reaktion bei Temperaturen um  $300^\circ\text{C}$  mit leicht meßbarer Geschwindigkeit verläuft. Es war ferner sichergestellt worden, daß die Druckerhöhung nach Reaktionsende praktisch 100% des Anfangsdruckes betrug. Die Zusammensetzung der Endprodukte selbst war durch chemische und physikalische Methoden bestimmt worden.

Die Reaktionsprodukte wurden, um ihre Bestimmung zu erhalten, in 3 Fraktionen geteilt. Zunächst wurde das Reaktionsgefäß in flüssige Luft getaucht. Bei dieser Temperatur haben alle Produkte bis auf Sauerstoff — die Existenz von freiem Fluor ist wegen der hohen Reaktionstemperatur nicht möglich — einen zu vernachlässigenden Dampfdruck. Der Sauerstoff wurde dann abgepumpt und seine Menge als Differenz zwischen Restdruck und Anfangsdruck der Mischung bestimmt. Um die 2. Fraktion zu erhalten wurde nunmehr das Reaktionsgefäß auf  $-130^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur hat Chlor einen Sättigungsdruck von 0,13 mm, Siliziumtetrafluorid einen solchen von 11 mm und Chlorfluorid einen solchen von 123 mm. Die leicht flüchtigen Bestandteile, das ist die zweite Fraktion, wurden abgepumpt und in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert. Sie wurden bei einigen Versuchen durch chemische

<sup>3</sup> H. SCHMITZ und H. J. SCHUMACHER, Z. anorg. Chem. 249 (1942) 238.

Analyse identifiziert und gemessen, bei anderen wurde mit mehr physikalischen Methoden gearbeitet.

Im ersteren Falle wurden sie in einer 0,3 n Natriumhydroxydlösung aufgefangen und dann der Alkaliverbrauch, der Fluorgehalt, der Gesamtchlorgehalt, der Gehalt an Kieselsäure und der Oxydationswert der Lösung bestimmt. Die Resultate ließen erkennen, daß die zweite Fraktion aus Siliziumtetrafluorid und erheblichen Mengen von Chlorfluorid bestand. Im zweiten Falle wurde die Fraktion in das evakuierte Reaktionsgefäß zurückdestilliert und die Dampfdruckkurve des Kondensates aufgenommen. Sie lag, offenbar bedingt durch die Anwesenheit von Fluorchlorid, erheblich höher als die des reinen Siliziumtetrafluorids. Der Anteil an Fluorchlorid wurde dadurch erhalten, daß die Mischung einige Zeit auf etwa 600 °C erhitzt wurde, eine Temperatur, bei der der Fluoranteil des Chlorfluorids schnell mit der Wand unter Bildung von  $SiF_4$  und  $O_2$  reagiert. Der Sauerstoffgehalt wurde dann nach Abkühlen auf -183 °C durch Abpumpen bestimmt.

Die dritte Fraktion war die, die nach dem Abpumpen bei -130 °C als Kondensat im Reaktionsgefäß verblieben war. Dampfdruckmessungen wie auch die Ergebnisse der chemischen Analyse zeigten, daß es sich um reines Chlor handelte.

Je nachdem, ob die Analysen sofort nach Reaktionsende oder erst später, nachdem das Reaktionsgemisch noch weitere Zeiten bei Reaktionstemperatur mit der Gefäßwand in Kontakt geblieben war, ausgeführt worden waren, wurden größere oder kleinere Mengen an Fluorchlorid gefunden. Es besteht kein Zweifel, daß das Fluorchlorid bei Temperaturen um 300 °C nur mit mäßiger Geschwindigkeit mit der Wand reagiert.



Sämtliche Analysen bestätigten, daß die Endprodukte der Reaktion Sauerstoff, Chlor, Siliziumtetrafluorid und Chlorfluorid sind. Die Mengen des letzteren wechseln je nach dem Zeitpunkt der Analyse. Wartet man genügend lange, so enthält das Endgas nur noch Sauerstoff Chlor und Siliziumtetrafluorid.



Der Anfangsdruck des Fluorylchlorids wurde bei den Versuchen, die so schnell verliefen, daß während der „Eintrittszeit“ bereits ein erheblicher Anteil zerfallen war, aus dem Enddruck berechnet. Dieser wurde entweder direkt gemessen oder durch Extrapolation erhalten.

Es wurden im Temperaturgebiet von 300 bis 340 °C und im Druckgebiet von 5 bis 450 mm Quecksilber rund 170 Versuche durchgeführt. Die angegebenen Grenzen wurden durch unsere Versuchsmethodik bestimmt.



Es wurden, sowohl was das Material wie auch das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen betrifft, verschiedene Reaktionsgefäße verwendet. Die überwiegende Mehrzahl der Versuche wurde in dem eingangs beschriebenen Quarzgefäß (*RG I*) durchgeführt, das ein Verhältnis von  $O/V = 0.91$  hatte. Für eine kleinere Anzahl von Versuchen wurde ein langschenkeliges *U*-Rohr aus Quarz (*RG II*), das ein Volumen von  $159\text{ cm}^3$  und ein Verhältnis von  $O/V = 2.04$  hatte, ferner ein *U*-Rohr ähnlicher Dimensionen wie *RG II*, aber aus Vycor, und schließlich noch ein durchfluoriertes zylinderförmiges Nickelgefäß analog *RG I* verwendet.

Bei den im folgenden angegebenen Versuchen bedeutet Nr die Versuchsnummer, *RG I, II* die entsprechenden Reaktionsgefäße, *T* die Temperatur in  $^{\circ}\text{K}$ ,  $P_{FCIO_2, i}$  den Druck an  $FCIO_2$  zu Beginn der Messungen,  $P_{tot, i}$  den Gesamtdruck zum gleichen Zeitpunkt,  $\Sigma \Delta t$  die Zeit in Minuten und  $P_{FCIO_2}$  den Druck an Chlorylfluorid zu den entsprechenden Zeiten. Alle Drucke sind in Millimeter Quecksilber bei Versuchstemperatur angegeben.  $\Delta p/\Delta t$  ist die Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt durch Druckerhöhung je Minute und  $k$  die von Punkt zu Punkt berechnete Konstante einer Gleichung 1. Ordnung, angegeben in  $\text{min}^{-1}$ .

### Die Resultate

Vergleicht man kurz hintereinander ausgeführte Versuche, so ersieht man, daß sie in befriedigender Weise reproduzierbar sind.

Was die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung anbetrifft, so zeigen sie innerhalb eines Versuches bis auf den ersten Wert, der häufig etwas zu tief liegt, gute Konstanz. Erst gegen Ende der Reaktion macht sich ein kleiner Abfall bemerkbar. Die bei Reaktionsbeginn gemessenen Werte liegen im ungünstigsten Falle etwa 25% zu tief. Je höher die Versuchstemperatur ist, um so schneller hat die Geschwindigkeit ihren Maximalwert erreicht, so daß bei den höchsten Versuchstemperaturen dieser Effekt kaum noch feststellbar ist. Die Konstanten sind jedoch in charakteristischer Weise vom Anfangsdruck des jeweiligen Versuches abhängig. Je höher dieser liegt, um so größer ist auch ihr Wert.

Diese Erscheinung ist typisch für monomolekulare Reaktionen, die in dem Gebiet ablaufen, in dem die Geschwindigkeitsgleichung von der 1. in die 2. Ordnung übergeht. Daß hier ein solcher Fall vorliegt, zeigen die Versuche, die mit Zusatz der Reaktionsprodukte



Nr. 17; *RG I*;  $T = 583,7^\circ\text{K}$   
 $P_{\text{FCIO}_{2t}} = 5,4 \text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot } i} = 5,4 \text{ mm}$

$\Sigma\Delta t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	5,4	—	—
98,0	4,6	0,0082	0,16
201,0	3,7	0,0087	0,21
479,0	2,1	0,0057	0,20
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,21 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 12; *RG I*;  $T = 584,0^\circ\text{K}$   
 $P_{\text{FCIO}_{2t}} = 18,5 \text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot } i} = 18,6 \text{ mm}$

$\Sigma\Delta t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	18,5	—	—
38,9	16,6	0,049	(0,28)
87,4	13,8	0,058	0,38
123,6	11,9	0,053	0,41
170,8	9,8	0,045	0,41
231,1	7,6	0,037	0,41
318,9	5,5	0,024	0,37
441,2	3,4	0,019	0,39
582,3	2,0	0,0099	0,38
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,39 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 10; *RG I*;  $T = 584,0^\circ\text{K}$   
 $P_{\text{FCIO}_{2t}} = 43,9 \text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot } i} = 44,8 \text{ mm}$

$\Sigma\Delta t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	43,9	—	—
25,6	39,3	0,18	(0,44)
42,6	35,3	0,20	0,63
62,1	31,5	0,19	0,57
85,9	27,4	0,17	0,57
114,8	22,5	0,17	0,66
139,8	19,2	0,13	0,62
178,3	15,1	0,11	0,60
236,7	10,9	0,072	0,53
368,0	5,4	0,049	(0,49)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,60 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 9;  $RG\ I$ ;  $T = 583,9^\circ\text{K}$  $P_{\text{FCIO}_2} = 45,8\text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot}} = 45,8\text{ mm}$ 

$\Sigma\ t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	45,4	—	—
12,5	42,2	0,256	0,59
26,4	38,7	0,253	0,63
52,1	32,5	0,240	0,68
80,5	27,5	0,177	0,59
119,1	21,4	0,158	0,65
144,5	18,0	0,134	0,68
176,5	14,7	0,103	0,63
241,2	9,8	0,075	0,63
370,9	5,0	0,037	(0,52)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 2;  $RG\ I$ ;  $T = 584,1^\circ\text{K}$  $P_{\text{FCIO}_2} = 116,1\text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot}} = 118,8\text{ mm}$ 

$\Sigma\ \Delta t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	116,1	—	—
7,8	109,7	0,81	(0,72)
14,0	104,3	0,87	0,82
20,3	99,2	0,81	0,80
27,2	93,4	0,83	0,86
36,3	86,3	0,78	0,87
53,2	74,3	0,71	0,89
78,0	59,3	0,60	0,91
110,4	44,0	0,47	0,92
158,8	28,6	0,32	0,91
243,8	14,7	0,16	0,78
$\infty$	—	—	—

$$k_m = 0,86 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 7;  $RG\ I$ ;  $T = 584,0^\circ\text{K}$  $P_{\text{FCIO}_2} = 88,3\text{ mm}$ ;  $P_{\text{tot}} = 89,2\text{ mm}$ 

$\Sigma\ \Delta t$	$P_{\text{FCIO}_2}$	$\Delta p/\Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	87,4	—	—
17,7	75,7	0,68	0,83
34,0	65,0	0,64	0,92
61,0	51,0	0,52	0,90
100,0	36,1	0,38	0,89
143,7	25,0	0,25	0,84
223,7	13,8	0,14	(0,74)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,87 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 103; *RG II*;  $T = 584,2^\circ\text{K}$   
 $P_{FCIO_{st}} = 97,9 \text{ mm}$ ;  $P_{tot i} = 100,8 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	97,9	—	—
14,0	87,3	0,76	(0,82)
27,6	77,5	0,72	0,88
46,9	64,5	0,67	0,95
64,8	54,3	0,54	0,91
82,7	45,8	0,48	0,95
104,7	36,5	0,42	1,03
148,9	23,9	0,29	0,96
227,2	12,0	0,15	0,88
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 0,94 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 104; *RG II*;  $T = 584,2^\circ\text{K}$   
 $P_{FCIO_{st}} = 192,2 \text{ mm}$ ;  $P_{tot i} = 202,5 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	192,2	—	—
5,1	182,3	1,94	(1,03)
14,9	161,5	2,13	1,24
24,7	142,5	1,94	1,28
36,2	121,8	1,79	1,36
49,1	102,2	1,52	1,36
61,9	85,5	1,31	1,39
84,1	62,5	1,05	1,41
129,2	33,9	0,62	1,35
186,8	17,2	0,28	(1,18)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 1,34 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 27; *RG I*;  $T = 593,2^\circ\text{K}$   
 $P_{FCIO_{st}} = 49,5 \text{ mm}$ ;  $P_{tot i} = 51,1 \text{ mm}$

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	49,5	—	—
10,9	44,1	0,50	1,06
23,9	38,9	0,47	1,14
34,9	33,5	0,42	1,17
49,9	28,0	0,36	1,18
68,4	22,2	0,31	1,15
85,7	18,2	0,23	1,15
109,9	14,1	0,17	1,05
145,1	9,4	0,14	1,15
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 21;  $RG\ I$ ;  $T = 593,2^\circ K$  $P_{FClO_2} = 98,1\text{ mm}$ ;  $P_{tot} = 101,7\text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FClO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	97,5	—	—
6,0	89,7	1,30	(1,39)
11,8	82,9	1,41	1,63
16,8	74,8	1,35	1,71
23,3	67,2	1,17	1,65
30,6	59,4	1,07	1,69
39,2	51,5	0,92	1,67
44,5	42,9	0,83	1,76
60,8	35,5	0,67	1,67
75,4	27,8	0,55	1,67
99,2	18,4	0,39	1,73
128,1	11,9	0,23	1,51
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 1,66 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 23;  $RG\ I$ ;  $T = 593,1^\circ K$  $P_{FClO_2} = 194,1\text{ mm}$ ;  $P_{tot} = 203,6\text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FClO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^3$
0	191,6	—	—
3,3	179,0	3,78	(2,05)
6,9	166,2	3,56	(2,07)
10,0	155,3	3,54	2,13
14,3	141,5	3,24	2,24
18,0	130,5	2,98	2,19
22,8	116,9	2,52	2,26
26,7	107,4	2,45	2,18
31,6	96,1	2,28	2,26
36,9	85,6	2,00	2,20
43,0	74,2	1,85	2,33
50,9	62,0	1,54	2,27
59,6	51,2	1,24	2,21
69,7	41,3	0,97	2,11
84,4	29,7	0,79	2,25
105,0	19,7	0,48	(2,00)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 25; *RG I*;  $T = 593,2^\circ\text{K}$  $P_{FCIO_{st}} = 379,8 \text{ mm}$ ;  $P_{tot i} = 407,9 \text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_{st}}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	379,8	—	—
2,18	358,6	9,70	2,63
3,71	335,3	9,20	2,66
7,35	313,8	8,15	2,51
9,93	293,0	8,05	2,65
12,76	271,9	7,45	2,64
15,76	250,2	7,22	2,78
19,51	225,9	6,47	2,72
22,93	205,7	5,90	2,73
26,85	185,0	5,27	2,71
31,02	164,7	4,87	2,79
36,18	142,9	4,22	2,75
42,18	119,9	3,83	2,65
48,76	100,5	2,93	2,67
57,5	79,9	2,48	2,62
67,4	61,2	1,88	2,68
85,9	38,8	1,21	(2,46)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 2,68 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 76; *RG I*;  $T = 593,2^\circ\text{K}$  $P_{FCIO_{st}} = 51,6 \text{ mm}$ ;  $P_{Prod} = 103,1 \text{ mm}$ ;  $P_{tot i} = 153,3 \text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_{st}}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	51,3	—	—
6,8	46,4	0,72	1,47
14,5	40,8	0,71	1,62
23,5	36,1	0,54	1,40
45,0	25,0	0,52	1,70
61,1	19,1	0,37	1,67
82,6	14,1	0,23	1,41
112,2	9,0	0,17	1,51
161,0	4,7	0,088	(1,33)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 1,55 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 77;  $RG\ I$ ;  $T = 593,3^\circ K$ 
 $P_{FCIO_2} = 100,1\text{ mm}$ ;  $P_{Prod} = 206,6\text{ mm}$ ;  $P_{tot\ i} = 309,1\text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	99,2	—	—
6,1	87,2	1,96	2,10
12,0	76,3	1,86	2,27
18,5	65,5	1,66	2,35
26,6	54,3	1,34	2,25
36,1	43,7	1,15	2,36
47,0	34,5	0,84	2,16
65,1	23,1	0,63	2,21
90,3	14,3	0,35	(1,90)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 2,26 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

 Nr. 118;  $RG\ I$ ;  $T = 603,7^\circ K$ 
 $P_{FCIO_2} = 99,0\text{ mm}$ ;  $P_{tot\ i} = 102,3\text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	99,0	—	—
3,75	90,9	2,16	(2,3)
7,25	82,9	2,29	2,6
11,33	74,5	2,06	2,6
15,43	66,3	2,00	2,8 <sub>5</sub>
20,10	58,9	1,69	2,5
26,13	49,9	1,41	2,7 <sub>5</sub>
33,83	40,2	1,26	2,5
43,0	31,4	0,96	2,7
53,9	23,7	0,71	2,6
71,1	15,7	0,47	2,4
98,4	8,3	0,075	(2,3)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

 Nr. 119;  $RG\ I$ ;  $T = 603,7^\circ K$ 
 $P_{FCIO_2} = 114,5\text{ mm}$ ;  $P_{O_2} = 293,1\text{ mm}$ ;  $P_{tot\ i} = 418,1\text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	114,5	—	—
2,30	107,1	3,22	(2,9)
5,50	96,4	3,34	3,3
9,30	84,6	3,10	3,4
12,00	77,9	2,50	3,1



## Nr. 119 (Fortsetzung)

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
16,83	66,2	2,42	3,4
21,00	57,3	2,13	3,5
26,28	48,4	1,69	3,2
32,23	40,3	1,36	3,1
40,1	31,2	1,24	3,3
51,2	22,5	0,79	3,0
70,7	13,4	0,47	(2,7)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 3,25 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nr. 59; RG I;  $T = 614,1^\circ \text{K}$  $P_{FCIO_2} = 363,0 \text{ mm}$ ;  $P_{tot} = 413,0 \text{ mm}$ 

$\Sigma \Delta t$	$P_{FCIO_2}$	$\Delta p / \Delta t$	$k \cdot 10^2$
0	363,0	—	—
1,52	322,1	26,9	7,9
2,42	299,8	24,8	8,0
3,25	279,7	24,3	8,4
4,39	255,4	21,3	8,0
5,47	232,9	20,8	8,5
6,55	213,9	17,6	7,9
7,77	192,8	17,3	8,5
9,29	170,2	14,9	8,2
11,00	148,2	12,9	8,1
12,07	124,1	11,6	8,6
15,42	102,6	9,2	8,1
18,04	82,8	7,6	8,2
21,37	63,5	5,8	8,0
26,75	41,9	4,0	7,7
38,08	18,1	2,1	(7,4)
$\infty$	0	—	—

$$k_m = 8,21 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

oder mit Zusatz von Sauerstoff durchgeführt wurden (Versuche 76, 77, 119). In diesen Versuchen liegen die Konstanten höher als dem Druck an Fluorylchlorid entspricht. Die Reaktionsprodukte haben, wie man ersieht, angenähert die gleiche Wirkung wie die entsprechende Menge der unzersetzten Ausgangssubstanz. Wie die Kurven (Abb. 1) anzeigen, bei denen die reziproken Werte der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproken Effektivdrucke aufgetragen sind, ist ihre

Wirkung um ein Weniges geringer. Die diesen Versuchen entsprechenden Punkte liegen in der Regel etwas oberhalb der Kurve, also auf der Seite der zu kleinen Konstanten. Hierdurch erklärt sich auch die Beobachtung, daß die Geschwindigkeitskonstanten gegen Ende der Reaktion einen geringen Abfall zeigen.

Aus allen diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß wir es beim Zerfall des Fluorylchlorids mit einer im wesentlichen homogenen, monomolekularen Reaktion zu tun haben, die sich bei den angewendeten Drucken im Übergangsgebiet von der 1. zur 2. Ordnung befindet.

Nach Durchführung einer größeren Anzahl (über 60) von Versuchen im gleichen Reaktionsgefäß mußte jedoch festgestellt werden, daß die Geschwindigkeit gegenüber solchen Versuchen, die früher durchgeführt worden waren, angewachsen war und daß diese Geschwindigkeit mit zunehmender Anzahl der Versuche weiter anstieg. Der Grund liegt ganz offenbar in dem wachsenden Einfluß einer Oberflächenreaktion. Es zeigte sich nämlich, daß das ursprünglich klare Quarzgefäß nunmehr, bedingt durch den ständigen Angriff des Fluors, eine völlig trübe, aufgerauhte Oberfläche erhalten hatte, deren Größe gegenüber der ursprünglichen sicher auf ein Vielfaches angestiegen war. Um die Oberfläche zu „normalisieren“, wurde von nun an das Gefäß etwa alle 10 Versuche mit wäßriger Flußsäure gewaschen und von Zeit zu Zeit mit dem Knallgasgebläse so stark erhitzt, bis es wieder völlig klar geworden war. In den so behandelten Gefäßen sank die Geschwindigkeit wieder ab.

Um den Einfluß der Oberfläche besser kennen zu lernen, wurden einige Versuchsreihen in dem Quarzgefäß II, dem Reaktionsgefäß III aus Vycor und dem Nickelgefäß durchgeführt.

Die Versuche im Gefäß II (Versuch 103, 104), bei dem das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen gegenüber Gefäß I um den Faktor 2,2 erhöht war, zeigten den gleichen Reaktionsablauf und eine nur geringe Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, im Durchschnitt etwa 10%, gegenüber den entsprechenden Versuchen in Gefäß I. Sie lieferten also ein weiteres Anzeichen dafür, daß sich der Zerfall des Fluorylchlorids in Gefäßen aus klarem, geschmolzenem Quarz in einer vorwiegend homogenen Reaktion abspielt.

Die Versuche im Vycorgefäß ergaben hingegen wesentlich höhere Geschwindigkeiten, und die nach einer Gleichung 1. Ordnung berechneten Konstanten stiegen mit dem Fortschreiten der Reaktion ständig

an. Die Reaktion war offensichtlich vorwiegend heterogener Natur. Im Ni-Gefäß schließlich wurden nur schlecht reproduzierbare Werte erhalten, die jedoch in eindeutiger Weise anzeigten, daß sich eine Anzahl nicht kontrollierbarer Oberflächenreaktionen abspielten. Aus diesen,

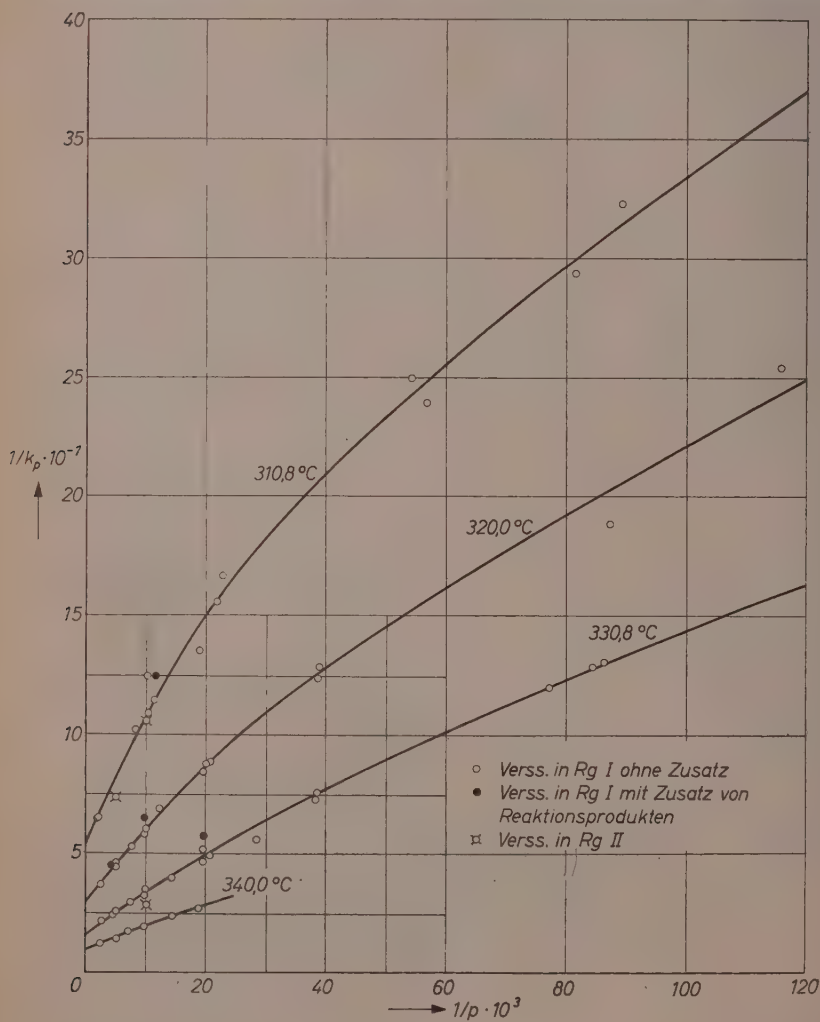


Abb. 1. Kurve:  $1/k_p \rightarrow \frac{1}{p}$

wie auch den Versuchen im Vycorgefäß, konnten dementsprechend keinerlei Schlüsse über den Mechanismus des homogenen Chlorylfluoridzerfalls gemacht werden.

Um einen chemischen Nachweis für etwaige während des Zerfalls auftretende  $FCIO$ -Radikale oder  $O$ -Atome zu erhalten, wurde eine Reihe von Versuchen mit Zusatz von Kohlenoxyd gemacht. Da bei den Versuchstemperaturen keine direkte Kohlensäurebildung aus Sauerstoff und Kohlenoxyd eintritt, hätte das Auftreten dieser Substanz, falls sie sich mit einer dem Zerfall des Fluorylchlorids entsprechenden oder langsameren Geschwindigkeit gebildet hätte, für die Existenz dieser Zwischenprodukte gesprochen. Die Versuche zeigten jedoch, daß sich das Kohlenmonoxyd bereits bei erheblich tieferen Temperaturen in direkter Reaktion mit dem Chlorylfluorid umsetzte. Es war also nicht möglich, aus diesen Versuchen irgendwelche Schlüsse über das Auftreten von Zwischenprodukten zu ziehen.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten wurden Versuchsreihen bei 300, 310, 320, 330 und 340°C durchgeführt und die jeweiligen  $k_\infty$ -Werte aus den  $1/k_p \rightarrow 1/p$ -Kurven (Abb. 1) durch Extrapolation gewonnen. Bei diesen Kurven wurden als Drucke die „Effektivdrucke“,  $p_{ef}$ , genommen und diese unter der Annahme berechnet, daß die aktivierende Wirkung der Reaktionsprodukte gleich der des unzersetzten Produktes ist. Man kann so, ohne größere Fehler zu machen, vorgehen, da die Wirkung der Reaktionsprodukte nur um ein Weniges geringer ist als angenommen und sie in der Regel zu Beginn der Reaktion nur in verhältnismäßig geringer Menge vorhanden sind

$$p_{ef} = p_{FCIO_2} + \frac{1}{2} p_{Prod}.$$

Es wurden die folgenden  $k_\infty$ -Werte erhalten:

$$k_{\infty 310,8^\circ C} = 1,87 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}; \quad k_{\infty 329,0^\circ C} = 3,45 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1};$$

$$k_{\infty 330,8^\circ C} = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}; \quad k_{\infty 340,0^\circ C} = 12,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Für den mittleren Temperaturkoeffizienten je 10°C erhält man hieraus einen Wert von 1,90 und für die mittlere Aktivierungsenergie einen solchen von 45 kcal. Die Genauigkeit des letzteren Wertes dürfte etwa 2 kcal betragen.

### Diskussion der Versuchsergebnisse und Zusammenfassung

Aus den Versuchsergebnissen folgt, daß der thermische Zerfall des Chlorylfluorids in Gefäßen aus reinem, geschmolzenem Quarz in weitgehend homogener Reaktion mit einer Geschwindigkeitsgleichung

erster Ordnung abläuft. Die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im untersuchten Gebiet sowie der beschleunigende Einfluß der Reaktionsprodukte und von zugesetztem Sauerstoff auf diese zeigen an, daß zum mindesten der die Geschwindigkeit bestimmende Schritt der Gesamtreaktion eine monomolekulare Reaktion ist.

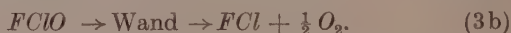
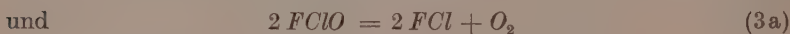
Eine Kettenreaktion kann nahezu mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Das Chlorylfluorid ist ein so einfach gebautes Molekül, daß es kaum möglich ist, sich einen Kettenmechanismus auszudenken, der mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Der besonders bei den tieferen Versuchstemperaturen bemerkbare schwache Anstieg der Geschwindigkeit zu Reaktionsanfang deutet dagegen an, daß sich Zwischenprodukte bilden, die zwar schnell aber nicht momentan abreagieren. Da Chlorfluorid als Reaktionsprodukt auftritt, kann die primäre Bildung von Fluoratomen ausgeschlossen werden. — Fluor reagiert, wie bereits erwähnt, bei den Versuchstemperaturen sehr schnell mit der Kieselsäure der Wand. — Zu dem gleichen Schluß kommt man, wenn man den Wert von 45 kcal der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie berücksichtigt und ihn mit der sehr viel höheren Dissoziationsenergie der  $F-Cl$ -Bindung vergleicht. Setzt man die Energie der  $F-Cl$ -Bindung im Fluorylchlorid in erster Näherung gleich der des freien Fluorchlorids, so kommt ihr ein Wert von etwa 60 kcal zu.

Als Primärprozeß kommt also nur der folgende in Frage:



Der Zerfall  $FCIO_2 \rightarrow FCl + O_2$  kann ausgeschlossen werden. Ganz abgesehen davon, daß das Aufbrechen von 2  $Cl-O$ -Bindungen während des Zerfallsaktes wenig wahrscheinlich ist, kann ein Zerfall in zwei stabile Endprodukte nicht akzeptiert werden, da er das Auftreten von Folgereaktionen, die in jedem Fall anzunehmen sind, nicht zuläßt.

Die nach Gl.(1) gebildeten  $FCIO$ -Radikale und  $O$ -Atome reagieren dann, wie folgt, weiter:



Falls die  $O$ -Atome nicht anderweitig aus der Reaktion genommen werden, zerfallen also je Primärprozeß zwei Moleküle Fluorylchlorid.

Da anzunehmen ist, daß die Reaktionen (2) und (3a), wenn auch nicht große, so doch merkliche Aktivierungsenergien besitzen, so erklärt sich, daß die nach (1) gebildeten Produkte bei steigenden Reaktionstemperaturen ihre dem quasistationären Zustand entsprechenden Konzentrationen in kürzerer Zeit erreichen als bei tieferen Temperaturen.

Die aus der Temperaturabhängigkeit des  $k_\infty$ -Wertes bestimmte Aktivierungsenergie beträgt  $45 \pm 2$  kcal. Hieraus und aus den Zahlenwerten für  $k_\infty$  berechnet sich die Aktionskonstante zu  $2,3 \cdot 10^{13}$ . Die  $k_\infty$ -Werte können also durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$k_\infty = 2,3 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-\frac{45000}{4,57 T}} \text{ sec}^{-1}.$$

Wendet man die Theorie von HINSHELWOOD auf den Zerfall des Chlorylfluorids an, so kann man bei Kenntnis des Halbwertsdruckes, das ist bekanntlich der Druck, bei dem die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung den halben Wert von  $k_\infty$  erreicht hat, ohne weiteres sowohl die mittlere Lebensdauer ( $\tau$ ) der aktiven Moleküle wie auch deren Anteil ( $Wa$ ) bei dem betreffenden Druck berechnen.

Es besteht die Beziehung:

$$k_p = \frac{k_\infty}{1 + \frac{\vartheta}{\tau}} \quad (1)$$

für  $k_p = \frac{1}{2} k_\infty$ , erhält man hieraus

$$\vartheta = \tau. \quad (2)$$

$\vartheta$  ist hierbei die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen beim Halbwertsdruck  $p_{1/2}$ . Bei  $330,8^\circ\text{C}$ , einem Halbwertsdruck  $p_{1/2} = 120$  mm und einem Stoßdurchmesser des Fluorylchlorids von  $d = 4,5$  Å erhält man für  $\tau$  einen Wert von

$$\tau = 1,85 \cdot 10^{-9} \text{ sec}. \quad (3)$$

$Wa$  ergibt sich aus der Gleichung:

$$\frac{k_\infty}{k_{p_{1/2}}} = 1 + \frac{k_\infty}{p_{1/2} \cdot \beta \cdot \xi \cdot Wa \cdot \gamma} \quad (4)$$

Neben den bekannten Größen bedeuten hierin  $\gamma$  den Ausbeutefaktor beim Aktivierungs- und Desaktivierungsprozeß des Fluorylchlorids,  $\xi$  den Stoßzahlfaktor und  $\beta = 1/kT$ . An sich kann man mit Hilfe dieser Gleichung lediglich das Produkt  $\gamma \cdot Wa$  berechnen. Gibt man  $\gamma$  den Maximalwert 1, so stellt der hiermit gewonnene Wert für



$Wa$  den Minimalwert dar, den der Bruchteil der aktiven Moleküle unter den betreffenden Bedingungen annehmen muß, damit die gemessene Zerfallsgeschwindigkeit erreicht wird.

Bei  $330,8^\circ\text{C}$  erhält man mit den entsprechenden Werten für  $p_{1/2}$ ,  $k_\infty$  und  $\xi$  für  $Wa$  den Wert:  $Wa = 1,54 \cdot 10^{-12}$ .

Berücksichtigt man, daß für jeden Primärprozeß zwei  $\text{FCIO}_2$ -Moleküle zur Reaktion kommen, so ist dieser Wert auf die Hälfte zu reduzieren:

$$Wa = 7,7 \cdot 10^{-13}. \quad (5)$$

Mit Hilfe dieses Wertes ist man nunmehr in der Lage, die Anzahl der Freiheitsgrade zu berechnen, die am Aktivierungsprozeß teilnehmen. Ist die kritische Zerfallsenergie auf  $f$  innere Freiheitsgrade verteilt, so besteht die Beziehung:

$$Wa = e^{-\left(\frac{q}{RT} + f - 1\right)} \cdot \left(\frac{q}{RT} + f - 1\right)^{f-1} \cdot \frac{1}{(f-1)!}. \quad (6)$$

Rechnet man mit dem Maximalwert  $f = 6$ , so ergibt sich  $Wa$  zu:

$$Wa = 5 \cdot 10^{-13}. \quad (7)$$

Der so erhaltene Wert stimmt mit dem experimentell gefundenen Gl.(5) gut überein. Die kleine Differenz zwischen beiden liegt bei weitem innerhalb der Grenzen, die durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Stoßdurchmessers des Fluorylchlorids gegeben sind. Schließlich darf nicht übersehen werden, daß die gesamte Behandlungsmethode des Problems nur als eine erste Näherung angesehen werden kann.

Aus den erhaltenen Resultaten kann mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen werden, daß alle inneren Freiheitsgrade des Fluorylchlorids beim Aktivierungsprozeß beteiligt sind und daß der Ausbeutefaktor  $\gamma$  nicht sehr von 1 verschieden ist.

Die kritische Zerfallsenergie berechnet sich nach

$$E_{cr} = q + (f - 1) RT \quad (8)$$

zu  $51 \pm 2$  kcal.

Die Aktivierungsenergie und besser noch die kritische Zerfallsenergie liegen sehr nahe bei dem Wert für die mittlere Bindungsenergie einer  $\text{Cl}-\text{O}$ -Bindung im Chlordioxyd und Chlorheptoxyd. Es kann hiernach als sicher angenommen werden, daß der Primärprozeß beim Fluorylchloridzerfall in der Aufspaltung einer  $\text{Cl}-\text{O}$ -Bindung besteht.

## Standard Potentials in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions Containing Boric Acid

By

HUSSEIN SADEK and TH. F. TADROS

Chemistry Department Faculty of Science, Alexandria University, Alexandria, Egypt, U.A.R.

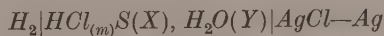
With 2 figures

(Received April 3, 1959)

### Summary

The standard potential of the silver-silver chloride electrode in aqueous hydrochloric acid solutions was determined at 25°C in the presence of varying amounts of boric acid. An ion size parameter for hydrochloric acid of 7.0 Å° was obtained and indicated preferential solvation.

HARNED and OWEN<sup>1</sup> gave a detailed account for the standard potentials of cells of the type



in which  $S$  is an organic compound of weight percent  $X$ . They discussed possible correlations between the standard potentials and the dielectric constant of the solvent media and discussed the determination of activity coefficients of hydrochloric acid in the various solvents, using equations containing the ion size parameter and the "salting out" constant.

---

<sup>1</sup> H. S. HARNED and B. B. OWEN, "The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions", Reinhold Publishing Corp. (1943).

CROCKFORD and Co-workers<sup>2,3,4,5</sup> applied the consideration of HARNED and OWEN and discussed the determination of the standard potentials in other water-organic hydroxy compound media with special consideration to the ion size parameter. The organic compounds investigated by these authors were methanol, ethanol, glycerol, 2-propanol, glycol, d-glucose and d-fructose. The standard potentials of the various cells were calculated for each solvent. HARNED and OWEN plotted values of  $E_m^\circ$  versus  $1/D$  for the solvents methanol, ethanol, glycerol and dioxane and compared the plots with those calculated from the BORN equation. They found considerable correlation between the position of the various curves and the chemical nature of the added organic compound.

In a recent publication, FEAKEN and FRENCH<sup>6</sup> criticised the application of the Born equation to ions in solution. The equation for the potential of a charged sphere in a uniform dielectric, on which the Born equation depends can be expected to hold particularly well for an ion in solution since the ion is comparable in dimensions with the solvent molecules. Conditions approaching dielectric saturation thus obtain close to the ion. The first layer of solvent molecules around the ion is completely orientated and can be regarded as a firmly bound solvation shell whose formation as the ion enters the solution from the gas phase will be accompanied by a loss of free energy by the coordinated water molecules. The remaining free energy change which can be computed by an equation of the Born type was assumed to be completely small. They assumed that the ions in all the solutions considered were preferentially solvated by the more polar water molecules. They arrived at the following expression:

$$E_m^{\circ s} = E_m^{\circ w} + n k \log w$$

where  $n$  is the solvation number and  $w$  is the volume percent of water in the solvent molecules. This equation holds for methyl and ethyl

<sup>2</sup> J. P. WILLIAMS, S. B. KNIGHT and H. D. CROCKFORD, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 1277.

<sup>3</sup> H. D. CROCKFORD, S. B. KNIGHT and H. A. SATON, J. Amer. chem. Soc. **72** (1950) 2164.

<sup>4</sup> H. D. CROCKFORD and A. A. SAKHNOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 4177.

<sup>5</sup> H. D. CROCKFORD, Nat'l Bur. Standards (U. S.), Circular 524 (1953) 153.

<sup>6</sup> D. FEAKEN and C. M. FRENCH, J. chem. Soc. [London] (1957) 2581.

alcohol, glycerol and ethylene glycol up to 80% water, with a value of  $n$  about 2.2.

In the following paper, the determination of  $E_m^\circ$  for hydrochloric acid in water-boric acid system is discussed.

### Experimental

The E.M.F. was measured by means of a Tinsley potentiometer (Type 3387 B). The silver-silver chloride electrode is the most common electrode which can be used for the measurement. E.M.F. measurements were carried out for pure aqueous hydrochloric acid and in the same acid solutions containing varying amounts of boric acid. The solutions were prepared by adding a known weight of 0.10 N hydrochloric acid and 0.20 or 0.50 or 0.60 M boric acid solutions and diluting to mark in a 100 ml certified measuring flask. The whole solution was then weighed and thus, the molality of the solutions could be easily calculated. The E.M.F. of the silver-silver chloride electrode was measured against the saturated calomel electrode as a reference electrode. Thus, the E.M.F. of the cell:



was measured at 25°C as a function of boric acid concentration.

The agar-agar potassium nitrate salt bridge was prepared according to the directions of MICHAELIS and FUJITA<sup>7</sup>.

The silver-silver chloride electrode was prepared according to the directions of MACINNES and PARKER<sup>8</sup>. Several electrodes were prepared, and those which gave zero potential against each other when immersed in dilute hydrochloric acid were chosen for the measurements. The selected electrodes were checked by using hydrochloric acid of known activities. Dilute hydrochloric acid solutions having molalities in the range 0.05–0.01 m, have been prepared and the concentrations were standardised in the usual manner by duplicate gravimetric determination as silver chloride. The cells attained equilibrium within 15–30 minutes. The value of  $E_m^\circ$  for the silver-silver chloride electrode has been found to be higher than the accepted value of RANDALL and YOUNG<sup>9</sup> by about 7 m.v. It was suggested that this deviation may be due to the method of preparation of the electrode. To test this idea,

<sup>7</sup> L. MICHAELIS and A. FUJITA, cited in Clark's "The Determination of Hydrogen Ions" (1928) 272.

<sup>8</sup> D. A. MACINNES and K. PARKER, J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 1445.

several electrodes were, therefore, prepared in the following manner: the silver deposition on platinum sheat electrodes was carried out from an argentocyanide bath at 2 m.a. for one hour. The anodisation in  $Cl^-$  ion bath was then varied for the different electrodes as shown in the following table

Electrode No	m.a.	time of anodisation
3	5	10 minutes
4	10	5 minutes
5	1	30 minutes
6	20	2.5 minutes
7*	5	10 minutes

\* The deposition of silver on that electrode was made at 2 m.a. for two hours.

The values of the E.M.F. and  $E_m^\circ$  for the different electrodes in various hydrochloric acid solutions is shown in Table (I).

It is clear that electrode No 3 gave 0.2279 v. as the best value for  $E_m^\circ$ , which is, however, 5 m.v. higher than the accepted value. LEWIS and RANDALL<sup>10</sup> chose the value 0.2234 v., RANDALL and YOUNG<sup>9</sup>

Table 1. *The potential of the different silver-silver chloride electrodes in hydrochloric acid solutions*  $E = E_m^\circ - 0.05915 \log a_{\pm}$

$m_{HCl}$	Electrode number				
	3	4	5	6	7
0.05068	0.3104	0.3112	0.3113	0.3113	0.3115
0.04052	0.3152	0.3160	0.3170	0.3167	0.3170
0.03038	0.3225	0.3239	0.3245	0.3243	0.3245
0.02025	0.3330	0.3345	0.3340	0.3345	0.3345
0.01012	0.3511	0.3522	0.3530	0.3527	0.3531
$E_m^\circ$ (average)	0.2279	0.2290	0.2294	0.2294	0.2296

found the value 0.2221 v. while SCATCHARD<sup>11</sup> gave a value of 0.2223 v. It should be noted that the same quantity of electricity was allowed to pass during electrolysis with these electrodes. Also electrodes 4, 5, 6 and 7 show deviations among themselves less than 0.5 m.v. and about 1 m.v. from electrode 3. Thus the observed deviation could only be

<sup>9</sup> M. RANDALL and L. E. YOUNG, J. Amer. Chem. Soc. **50** (1928) 989.

<sup>10</sup> G. N. LEWIS and M. RANDALL, "Thermodynamics and Free Energy of Substances", Mc Graw Hill (1923).

<sup>11</sup> G. SCATCHARD, J. Amer. Chem. Soc. **47** (1925) 641.

accounted for on the basis of a difference in the surface activity brought about by the method of preparation of the electrode. According to AFANASIEV<sup>12</sup>, the difference between the above values may be ascribed to the lack of uniform method of electrode preparation. The variable manipulatory and thermal conditions under which silver and its halides are prepared have a marked effect on the characteristics of the surfaces and as a result the silver has different solution tensions and the halides different solubilities. The results reported here support this view.

## Results and Discussion

### 1. Determination of $E_m^\circ$ in pure aqueous hydrochloric acid solutions

On considering the reaction in our cell, then the value of  $E^{\circ'}$  is given by the equation:

$$E^{\circ'} = E + k \log m - \frac{kA \sqrt{m}}{1 + Ba\sqrt{m}} - k \log (1 + 0.002 m M_{XY})$$

$$= E_m^\circ + f(m)$$

where  $k = 0.05915$ ,  $M_{XY}$  is the mean molecular weight of solvent, from 3–6 Å° were employed. These results are shown in Fig. 1.  $A$  and  $B$  are the Debye-Hückel constants and equal to 0.5092 and  $0.3286 \times 10^8$  at 25°C respectively in water.

In using this expression values of the ion size parameter  $a^\circ$  varying plot of the slopes of the lines obtained gave the value of  $a^\circ = 4.4$  for

Table 2. *The potential of the silver-silver chloride electrode in hydrochloric acid solutions containing X M boric acid*

(i) $X = 0.10$					
$m_{HCl}$	0.05056	0.04042	0.03031	0.02020	0.01009
$E$	0.3095	0.3148	0.3228	0.3327	0.3508
(ii) $X = 0.20$					
$m_{HCl}$	0.05048	0.04036	0.03026	0.02017	0.01008
$E$	0.3099	0.3147	0.3226	0.3331	0.3510
(iii) $X = 0.30$					
$m_{HCl}$	0.05034	0.04025	0.03019	0.02012	0.01006
$E$	0.3097	0.3146	0.3226	0.3328	0.3492

<sup>12</sup> A. S. AFANASIEV, J. Amer. Chem. Soc. **52** (1930) 3477.



zero slope. HARNED and EHLERS<sup>13</sup> obtained a value of  $4.3$  for  $a^\circ$  in pure aqueous hydrochloric acid. The plots in Fig. 1 also give the value of  $E_m^\circ$  for pure aqueous hydrochloric acid to amount to  $0.2285$  v.

## II. Determination of $E_m^\circ$ in $HCl-H_3BO_3$ solutions

The same procedure was carried out for the acid solutions containing various concentrations of boric acid. The values of the potentials of the silver-silver chloride electrode in the various  $HCl-H_3BO_3$  solutions are given in Table 2.

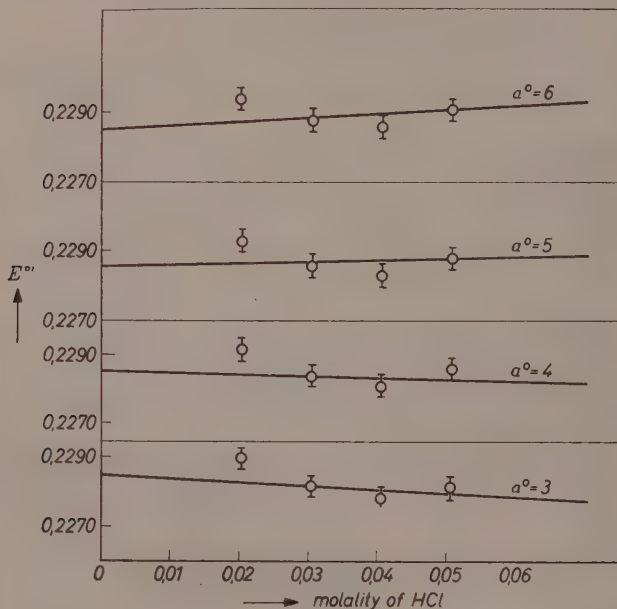


Fig. 1. Variation of  $E^\circ'$  with  $m_{HCl}$  for pure aqueous hydrochloric acid

Since the measured potentials in solutions containing the same quantity of hydrochloric acid and varying quantities of boric acid differ by about  $0.5$  m.v. in  $0.05$  N  $HCl$ , and by  $1$  m.v. in  $0.01$  N  $HCl$ , one may assume that the dielectric constant in the boric acid containing solutions is quite close to that of water. Therefore, the constants  $A$  and  $B$  in equation (1) are taken to be equal to those for water. A value of  $a^\circ = 7.0$  A° was necessarily used for these solutions

<sup>13</sup> H. S. HARNED and R. W. EHLERS, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 2179.

in order to obtain a line with a zero slope. The results are shown in Fig. 2. CROCKFORD and his coworkers obtained values of  $\alpha^\circ = 6.6 \text{ A}^\circ$  in aqueous d-glucose and d-fructose solutions<sup>1,2</sup> and  $4.3 \text{ A}^\circ$  in ethylene glycol<sup>3</sup>. The fact that a larger  $\alpha^\circ$  is found in water-boric acid or in water-polyhydroxy compounds suggests that there is a tendency for preferential solvation of the hydrogen ion by a boric acid molecule.

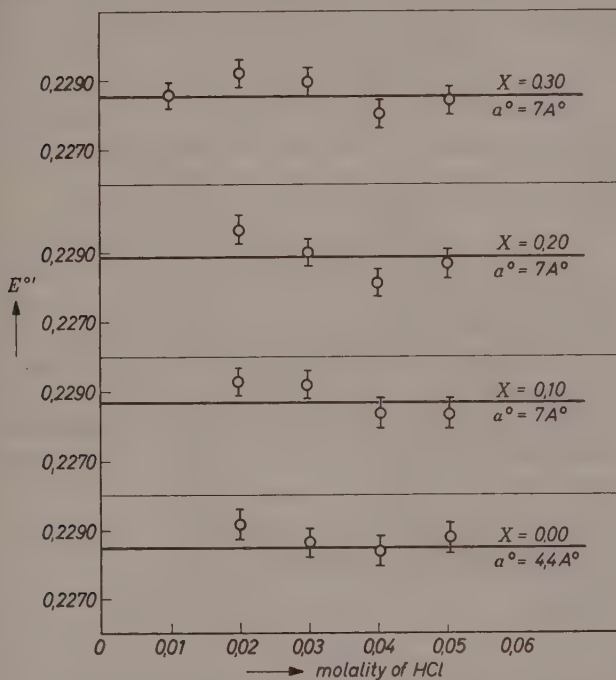


Fig. 2. E. M. F. of hydrochloric acid solutions in XM boric acid

This conclusion is in harmony with the earlier finding<sup>14</sup> that proton transfer between water and boric acid is taking place, since water is a stronger base. The values of  $E_m^\circ$  amounted to 0.2287, 0.2289, and 0.2285 v. in 0.10, 0.20, and 0.30 M boric acid solutions as solvents respectively. These results indicate that the silver-silver chloride electrode does not misbehave in hydrochloric acid solutions containing

<sup>14</sup> H. SADEK and TH. F. TADROS, This Journal **19** (1959) 193.

boric acid, since the difference in the value of  $E_m^\circ$  in water and in aqueous boric acid solutions is less than 0.5 m.v. It is, therefore, difficult to apply the Born equation in this case.

However, ACKERMANN<sup>15</sup> was able to obtain from heat capacity measurements a model of the hydroxonium ion in which three water molecules are definitely hydrogen-bonded to the  $H_3O^+$  ion in the inner fixed layer of the hydration shell. If one assumes that the size of the  $H_3O^+$  ion is the same as the  $K^+$  ion, then with the data:  $r_{H_3O^+} = 1.33 \text{ \AA}^\circ$ ,  $r_{Cl^-}$  (unhydrated) =  $1.81 \text{ \AA}^\circ$  and  $r_{H_2O} = 1.40 \text{ \AA}^\circ$ , the hydration parameter will amount to  $5.93 \text{ \AA}^\circ$ . If the nearest water molecule in the inner hydration layer is regarded as entering temporarily the hydration shell of the  $Cl^-$  ion, then according to ACKERMANN'S model, the hydration parameter is equal to  $4.5 \text{ \AA}^\circ$ .

Furthermore, the  $BO_3$  group is a coplaner configuration<sup>16</sup> with a  $B-O$  distance of  $1.35 \text{ \AA}^\circ$  and  $0.70 \text{ \AA}^\circ$  thickness. The incorporation of a boric acid molecule in the hydration shell will increase the above hydration parameters to  $8.6$  and  $7.2 \text{ \AA}^\circ$  respectively. If, however, because of the electrostatic forces between the  $H^+$  and  $Cl^-$  ions, on one hand, and the dipolar suppressed boric acid molecule on the other, the latter can be oriented almost vertically in the hydration shell, then the hydration parameters will be altered to  $6.6$  and  $5.2 \text{ \AA}^\circ$  respectively. It is, however, interesting to note that an  $\alpha^\circ$  of  $7.0 \text{ \AA}^\circ$  is quite close to the calculated values of either  $7.2$  or  $6.6 \text{ \AA}^\circ$ .

<sup>15</sup> TH. ACKERMANN, Discuss. Faraday Soc. **24** (1957) 180.

<sup>16</sup> W. H. ZACHARIASEN, Z. Krist. **88** (1934) 150.

## On the Complete Dissociation of 2:4 Dihydroxy Benzoic ( $\beta$ -Resorecylic) Acid

By

B. N. MATTOO\*

Department of Chemistry, University of Poona, India

With 3 figures

(Received 22. 5. 59)

The three stages of dissociation of  $\beta$ -Resorecylic acid have been studied spectrophotometrically at 25°C. The results are reported as a function of ionic strength and discussed:

$$\begin{array}{lcl} -\text{COOH:} & pK_1 = 3.30 = pK_1' + \frac{0.5\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I}} + 0.10 I; \\ & (I = 0) \quad \quad (I) \end{array}$$

$$\begin{array}{lcl} p-\text{OH:} & pK_2 = 9.12_5 = pK_2' + \frac{1.5\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I}} + 0.06_5 I; \\ & (I = 0) \quad \quad (I) \end{array}$$

$$o-\text{OH:} \quad pK_3 (I = 0) = 15.6_5 \pm 0.1.$$

The dissociation of  $\beta$ -Resorecylic acid ( $\beta ra$ ) has been studied with a view to utilize these data in a potentiometric study of ferric- $\beta ra$  complexes. Except for the first stage of dissociation<sup>1</sup>, no data have yet been reported for the other two stages. The first dissociation constant is of paramount importance in the study of the ferric complexes; this should be known as a function of ionic strength,  $I$ , because the "constant" defined as  $K = [C_{ion} \cdot a_{H^+} / C_{acid}]$  is the appropriate quantity required in the study of the stability of metal

\* Present Address: Forensic Science Laboratory, Bombay-8.

<sup>1</sup> C. T. ABICHANDANI and S. K. K. JATKAR, J. Indian chem. Soc. **16** (1939) 385.

complexes<sup>2,3</sup>. This "constant" at the given  $I$ , and not the thermodynamic constant, is therefore to be utilized. The first stage of dissociation has been studied at 30°C by a potentiometric method and the value of  $pK_1$  ( $I = 0$ ) reported is 3.22<sup>1</sup>. The second stage of dissociation has also to be taken into consideration for a precise study of the ferric- $\beta$ ra complexes. Because of the inavailability of such data, this was overlooked in an earlier attempt to analyse spectrophotometric data on this system available in our laboratory<sup>2a</sup>, whence preliminary values of the stabilities were reported.

The present measurements are reported at 25°C and in water. The ionic strength was maintained with  $NaClO_4$ ,  $NaAc-HCl$ , and glycine- $NaOH$  buffers were used for the first and second stages of dissociation respectively. For the third stage, a concentrated  $NaOH$  solution (17.5  $M$ ), which was allowed to settle for a couple of weeks, was used to bring the solutions to appropriate  $OH^-$  concentration. Measurements of  $u.v.$  absorption and  $pH$  have been described earlier<sup>4</sup>. The temperature for absorption measurements varied from 25.0–25.3°C. The  $pH$  measurement in highly alkaline media was dispensed with (vide infra).  $\beta$ ra was prepared from resorcinol by standard ( $KHCO_3$ ) procedure<sup>5</sup>, and recrystallized a number of times from water and dried. Its m.p.<sup>5</sup> (212°) and  $u.v.$  spectrum<sup>6</sup> in acid solution agreed with the reported data.

The first and second stages of dissociation are fairly well separated; so the dissociation constants were simply evaluated as:

$$pK_1' = (pH)_n - \log \left[ \frac{D_{H_2A} - D_n}{D_n - D_{H_2A^-}} \right] = pK_1 + \log (f_{H_2A^-})_n \quad (1)$$

where,  $-\log f_{H_2A^-} = \frac{0.51\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2 I$  and

$$pK_2' = (pH)_n - \log \left[ \frac{D_{HA^-} - D_n}{D_n - D_{HA^{2-}}} \right] = pK_2 + \log \left( \frac{f_{HA^{2-}}}{f_{HA^-}} \right)_n \quad (2)$$

where,  $-\log \left( \frac{f_{HA^{2-}}}{f_{HA^-}} \right) = \frac{1.53\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.6 I$ .

<sup>2</sup> B. N. MATTOO, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 316.

<sup>2a</sup> Ref. No. 17 in 2.

<sup>3</sup> B. N. MATTOO, Z. physik. Chem. Neue Folge **16** (1958) 64.

<sup>4</sup> B. N. MATTOO, Trans. Faraday Soc. **53** (1957) 760.

<sup>5</sup> BEILSTEIN, Organische Chemie, Band X, 377.

<sup>6</sup> L. DOUB and J. M. VANDENBELT, J. Amer. chem. Soc. **77** (1955) 4535.

<sup>7</sup> B. N. MATTOO, Z. physik. Chem. Neue Folge **12** (1957) 232.

Here the symbols have the usual significance<sup>7</sup>. The activity coefficient function is ROBINSON'S<sup>8</sup> modification of the familiar DAVIES<sup>9</sup> expression, where the coefficient of the linear  $I$  term is doubled to compensate for the higher "distance of closest approach",  $\bar{a}$ , because this value of 3.04 Å in both versions of the equation is too low for the system under consideration. ROBINSON'S equation has been applied to correct the values at  $I = 0.05$  only.

The third stage of dissociation takes place in highly alkaline solutions ( $\approx 1 - 10$   $n$ .  $OH^-$ ). In view of the difficulties in the measurement of  $pH$  at these high  $pH$  (large  $Na^+$  error), and estimation of activity coefficient functions, it was advisable to dispense with the  $pH$  measurement; to evaluate the classical concentration "constants", and finally to estimate the thermodynamic constant from data at different  $OH^-$  concentrations and  $I$ 's.

Let  $K_3'$  be the classical concentration "constant":

$$K_3' = (H^+) (A^{3-}) / (HA^{2-}). \quad (3)$$

We define a measurable "constant",  $K_n'$ , as

$$K_n' = (A^{3-}) / (HA^{2-}) (OH^-). \quad (4)$$

Now,  $K_n' = K_n / (H_2O)$ , where  $K_n$  is the neutralization constant for the reaction:  $HA^{2-} + OH^- = A^{3-} + H_2O$ .  $K_n'$  will remain constant as long as  $(H_2O)$  does not appreciably alter by maintaining experimental conditions of  $I$ , and salt concentration. The measurable "constant"  $K_n'$ , is related to  $K_3'$  as:

$$K_3' = K_n' (C_{H^+} \cdot C_{OH^-}). \quad (5)$$

It is now required to know  $C_{H^+} \cdot C_{OH^-}$  under our experimental conditions. Reported in literature<sup>10</sup> are  $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$  values at different temperatures and at various concentrations of  $KCl$  ( $\sqrt{I} = 0$  to 1.87). It has been assumed that under given conditions of temperature and  $I$ ,

<sup>8</sup> R. A. ROBINSON and A. I. BIGGS, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 901.

<sup>9</sup> C. W. DAVIES, J. chem. Soc. [London] 1938, 2093.

<sup>10</sup> H. S. HARNED and B. B. OWEN, The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Reinhold, New York. 1950, p. 487.



the same data applies to our systems, where the dissolved electrolytes are  $NaOH$  and  $NaClO_4$ ; this is not tacitly correct. However, this was the course open, and it is probable that this does not introduce any serious error. The values of  $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$  have been interpolated and extrapolated from the literature curve<sup>10</sup> at 25°C. The extrapolation from  $I = 1.87$  to  $I = 2.65$  seems to be reasonable. The molal ionic product is converted to the concentration product by the relation:

$$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \left[ d - \frac{\sum^n C_i M_i}{1000} \right]^2 \quad (6)$$

where  $d$  is the density of the solution under consideration, and  $\sum^n C_i M_i$  refers to the sum of molar concentration—molecular weight products of the various solutes ( $i, j, k, \dots n$ ) present. The classical "constant"  $K'_3$ , now given by:

$$K'_3 = K'_n \cdot m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot \left[ d - \frac{\sum^n C_i M_i}{1000} \right]^2 \quad (7)$$

was calculated at a number of ionic strengths, whence the thermodynamic value was evaluated (vide infra).  $K'_n$  was measured at  $OH^-$  concentration ( $= I$ ) of 1.78, 2.8, 3.5 and 4.88  $M$  by using the relation:

$$(D_n - D_{HA^{2-}}) = (D_{A^{2-}} - D_n) (OH^-)_n \cdot K'_n \quad (8)$$

where  $D_{HA^{2-}}$  was taken as the appropriate optical density in 0.1  $n NaOH$ ;  $D_{A^{2-}}$  was evaluated by extrapolation of  $\log(OH^-)$ —optical density curves (Fig. 2). This extrapolation is not entirely valid, because  $K'_3$  is still varying at high  $OH^-$  concentration where the extrapolation is attempted. The shape of the curves, however, suggests that the extrapolation is not far from the truth. At any rate, this does not introduce any appreciable error at relatively lower ( $OH^-$ ), say, 3.5  $M$  and below (Cf. Fig. 3). An independent check on this procedure has been made by evaluating  $K'_3$  at  $I = 7$ , using  $OH^-$  concentration of 0.7, 3.85 and 7.0  $M$ , by the isobestic family method<sup>2,4</sup>:

$$D_n \cdot [(OH^-)/i_c]_n \cdot (K'_3) - (D_{HA^{2-}}) - [(OH^-)/i_c]_n \cdot (D_{A^{2-}} \cdot K'_3) = -D_n \quad (9)$$

Three simultaneous equations (9) involving three unknowns were solved for  $K'_3$ . Here  $i_c$  refers to concentration ionic product of water.

## Data and Results

Table 1A (Eqn. 1)

$\lambda$ $m\mu$	Optical density against appropriate blank				$pK_1'$	$pK_1$
	$pH = 0.54$	$pH = 2.95$ $I = 0.045$	$pH = 3.69_5$ $I = 0.045$	$pH = 6.53_5$		
255	1.165	1.002	—	0.718	3.19	
		—	0.845		3.29	
260	1.104	0.860	—	0.387	3.24	
		—	0.578		3.25	
265	0.784	0.550	—	0.180	3.15	
		—	0.334		3.23	
270	0.444	0.337	—	0.151	3.19	
		—	0.222		3.20	
300	0.432	0.387	—	0.301	3.23	
		—	0.332		3.19	
mean:					$3.22 \pm 0.03$	$3.30 \pm 0.03$

Table 1B (Eqn. 1)

$\lambda$ $m\mu$	$pK_1'$ with data at $I = 0.54$		$pK_1'$ with data at $I = 1.97_5$	
	$pH = 3.46$	$pH = 3.36$	$pH = 3.44$	$pH = 3.34$
260	$3.02_5$	$3.06_5$	2.97	$3.00_5$
265	3.03	$3.07_5$	$2.97_5$	$3.02_5$
270	2.94	3.03	2.91	2.97
mean:	$3.03 \pm 0.03$		$2.97_5 \pm 0.02_5$	

The data for the first stage of dissociation is plotted in Fig. 1. The coefficient of  $I$  in the denominator of the activity coefficient function is probably justified; this assumes a fairly reasonable value of  $\bar{a} = 6.1 \text{ \AA}$  for the system. The results are represented by the equation:

$$pK_1 = 3.30 = pK_1' + \frac{0.5\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I}} + 0.10 I. \quad (10)$$

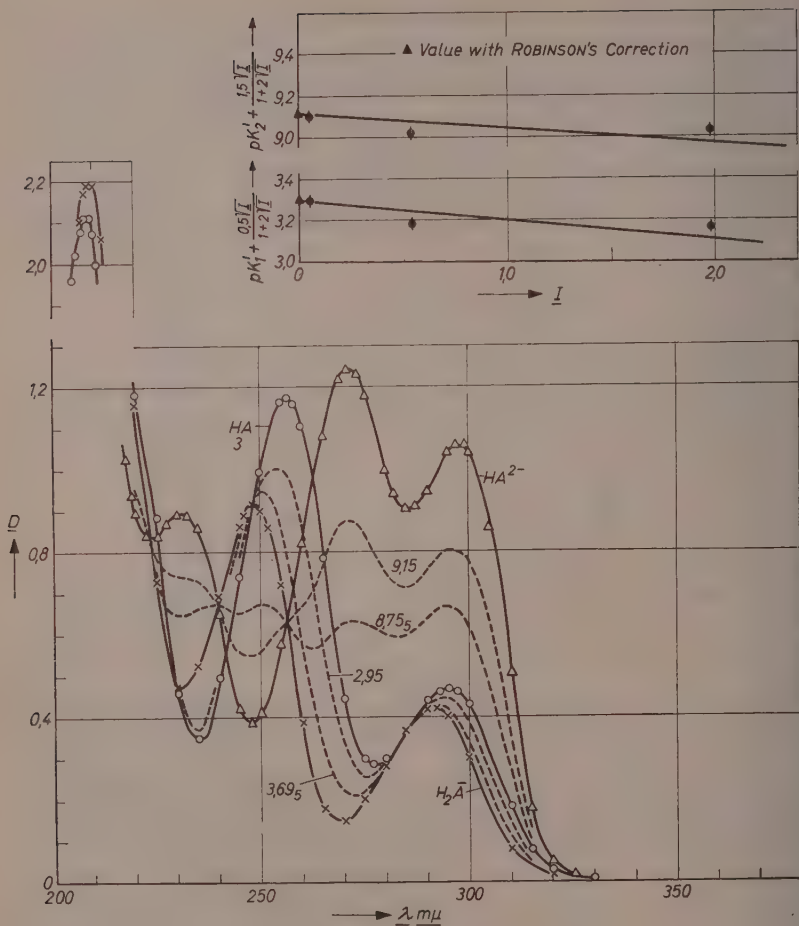


Fig. 1

The dissociation data for the second stage is plotted as a function of  $I$  (Fig.1). The  $I$ -dependence of the dissociation "constant" is represented by:

$$pK_2 = 9.12_5 = pK'_2 + \frac{1.5\sqrt{I}}{1+2\sqrt{I}} + 0.06_5 I. \quad (11)$$

Table 2A (Eqn. 2)

$\lambda$ $m\mu$	<i>Optical density against appropriate blank</i>				$pK_2'$	$pK_2$
	$pH = 6.53_5$	$pH = 9.15$ $I = 0.055$	$pH = 8.75_5$ $I = 0.052_5$	$pH = 12.74$		
300	0.301	0.780 —	— 0.619	1.040	8.88 <sub>5</sub> 8.87 <sub>5</sub>	
290	0.418	0.758 —	— 0.642	0.950	8.90 8.89 <sub>5</sub>	
280	0.283	0.750 —	— 0.598	0.998	8.87 <sub>5</sub> 8.86	
270	0.151	0.870 —	— 0.630	1.235	8.86 8.85 <sub>5</sub>	
250	0.900	0.566 —	— 0.673	0.413	8.81 8.81 <sub>5</sub>	
230	0.475	0.740 —	— 0.652	0.895	8.92 8.89 <sub>5</sub>	
mean:					8.87 $\pm$ 0.02 <sub>5</sub>	9.12 <sub>5</sub> $\pm$ 0.02 <sub>5</sub>

Table 2B (Eqn. 2)

$\lambda$ $m\mu$	$pK_2'$ with data at	
	$pH = 8.65_5$ $I = 0.54$	$pH = 8.66$ $I = 1.97_5$
300	8.56	8.48
290	8.60 <sub>5</sub>	8.52
280	8.56	8.47 <sub>5</sub>
270	8.55	8.45
250	8.46 <sub>5</sub>	8.38
230	8.66 <sub>5</sub>	8.55 <sub>5</sub>
mean:	8.57 $\pm$ 0.04 <sub>5</sub>	8.48 $\pm$ 0.04

Table 3A (Eqn. 8)

$\lambda$ $m\mu$	$D_{BA^{2-}}$	Optical density against appropriate blank, at $OH^-$ concentration:				Extra- polated $D_A^{2-}$
		1.78 $n$	2.8 $n$	3.5 $n$	4.88 $n$	
320	0.053	0.144	0.268	0.292	0.407	0.585
315	0.183	0.320	0.425	0.435	0.548	0.700
300	1.040	0.920	0.814	0.703	0.623	0.470
295	1.039	0.890	0.762	0.630	0.534	0.360
290	0.950	0.802	0.687	0.559	0.476	0.320
285	0.905	0.784	0.691	0.568	0.508	0.394
250	0.413	0.509	0.629	0.608	0.713	0.850
245	0.420	0.593	0.784	0.786	0.947	1.120

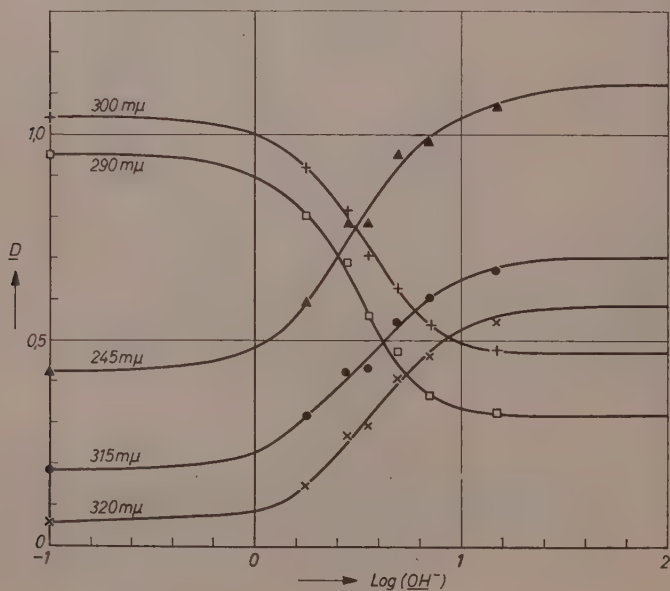


Fig. 2

Table 3B (Eqn. 8)

$\lambda$ $m\mu$	$K_n'$ at			
	$I = 1.78$	$I = 2.8$	$I = 3.5$	$I = 4.88$
320	0.11 <sub>6</sub>	0.24 <sub>2</sub>	0.23 <sub>3</sub>	0.40 <sub>7</sub>
315	0.20 <sub>3</sub>	0.31 <sub>4</sub>	0.27 <sub>2</sub>	0.49 <sub>1</sub>
300	0.16 <sub>3</sub>	0.23 <sub>4</sub>	0.41 <sub>5</sub>	0.55 <sub>3</sub>
295	0.15 <sub>8</sub>	0.24 <sub>3</sub>	0.43 <sub>3</sub>	0.59 <sub>4</sub>
290	0.17 <sub>2</sub>	0.25 <sub>5</sub>	0.46 <sub>7</sub>	0.62 <sub>2</sub>
285	0.13 <sub>3</sub>	0.25 <sub>7</sub>	0.55 <sub>3</sub>	0.71 <sub>4</sub>
250	0.15 <sub>8</sub>	0.34 <sub>9</sub>	0.23 <sub>0</sub>	0.44 <sub>8</sub>
245	0.18 <sub>4</sub>	0.38 <sub>6</sub>	0.31 <sub>3</sub>	0.62 <sub>4</sub>
mean*:	$0.16 \pm 0.02$	$0.28_5 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.10$	$0.56 \pm 0.08$

\* Apparently more weight is given to data in the 300 to 285  $m\mu$  region because of higher dispersion of spectra.

Table 3C (Eqn. 7)

$I$	$m_{H^+} \cdot m_{OH^-} \cdot 10^{15}$	$C_{H^+} \cdot C_{OH^-} \cdot 10^{15}$	$pK_3'$
1.78	14.5	14.5	$14.63_5 \pm 0.05_5$
2.8	10.5	10.4	$14.53 \pm 0.07_5$
3.5	8.5	8.3 <sub>3</sub>	$14.52 \pm 0.12$
4.88	4.9	4.7	$14.58 \pm 0.06_5$
7.0	3.14	$\left\{ \begin{array}{l} a \ 1.41 \\ b \ 2.18 \\ c \ 2.89 \end{array} \right.$	$15.07 \pm 0.1$

$a = 0.7 \text{ nOH}^-$ ;  $b = 3.85 \text{ nOH}^-$ ;  $c = 7.0 \text{ nOH}^-$ .

Table 4. (Eqn. 9)

$\lambda$ $m\mu$	Optical density against appropriate blank			$pK_3'$
	$0.7 \text{ nOH}^-$	$3.85 \text{ nOH}^-$	$7.0 \text{ nOH}^-$	$I = 7.0$
320	0.177	0.399	0.460	15.22
295	0.640	0.468	0.428	15.03
290	0.564	0.401	0.366	14.94
245	0.594	0.908	0.985	15.09
			mean:	$15.07 \pm 0.09$

The data for the final stage of dissociation is represented in Fig. 3. The experimental points at  $I = 1.78$  to 4.88 giving a linear plot (full line) gives an estimate of  $pK_3$  ( $I = 0$ ) at 15.7<sub>2</sub>. In the results at higher



$I$ 's, errors in the estimation of  $D_{A^{3-}}$  (by extrapolation) and also in that of  $m_{H^+} \cdot m_{OH^-}$  in the extrapolated portion of the literature curve, are magnified. The experimental point at  $I = 7.0$ , does not involve the former uncertainty, but it is based on the data in different compositions of the media, though  $I$  is maintained constant. At such high concentrations the actual composition is also important and the properties are not expected to remain the same in spite of constant  $I$ . The

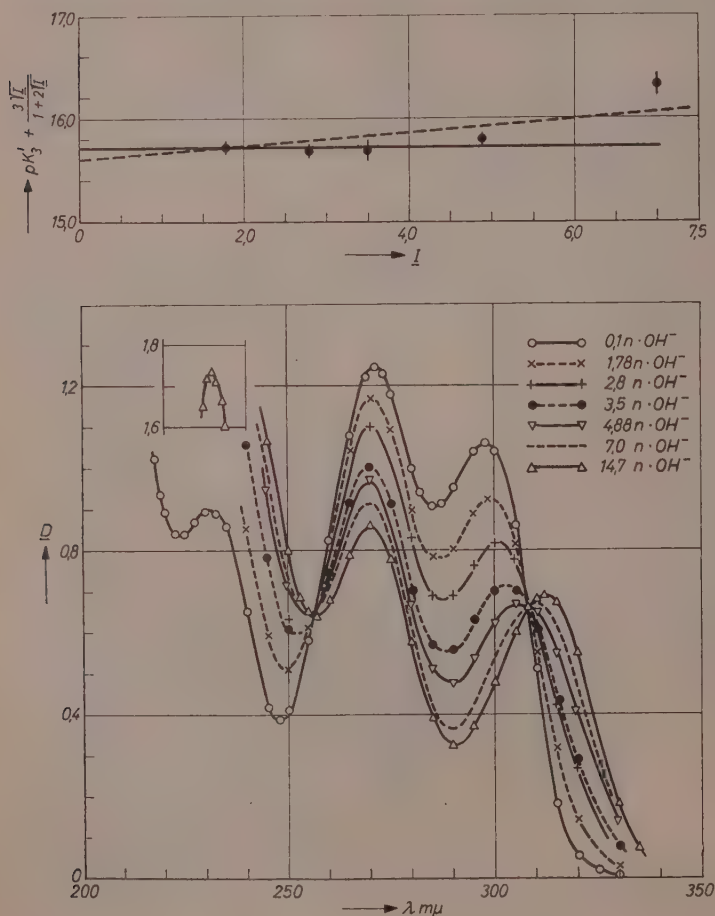
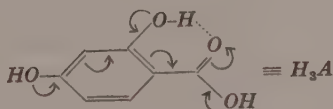


Fig. 3

entire data may possibly be best represented by the broken linear plot which estimates  $pK_3$  ( $I = 0$ ) at 15.6. In view of the uncertainties and assumptions involved, the value is guessed as:

$$pK_3 (I = 0) = 15.6_5 + 0.1.$$

The spectral data in this paper are summarized in the following table:



The isobestic  $\lambda\lambda$  are:

1st stage:  $\epsilon_{H_3A} = \epsilon_{H_2A^-}$ : 285; 248; 230  $m\mu$ ;

2nd stage:  $\epsilon_{H_2A^-} = \epsilon_{HA^{2-}}$ : 256; 239.5; 224  $m\mu$ ;

3rd stage:  $\epsilon_{HA^{2-}} = \epsilon_{A^{3-}}$ : 308; 256  $m\mu$ .

Table 5

$H_3A$		$H_2A^-$		$HA^{2-}$		$\sim A^{3-}$ (15 n $OH^-$ )	
$\lambda_{\max}$ $m\mu$	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^{-4}$	$\lambda_{\max}$ $m\mu$	$\epsilon_{\max}$ $\times 10^{-4}$
295	0.53	291	0.47 <sub>5</sub>	298	1.20 <sub>5</sub>	312	0.78
256.5	1.33	248	1.04	271	1.41	270	0.97 <sub>5</sub>
208.5	2.39	209.5	2.48	230	1.01 <sub>5</sub>	232	1.97

The spectrum of  $H_3A$  can be compared with that of salicylic acid<sup>6</sup> and  $p$ -hydroxybenzoic acid. Compared to the former, it will be slightly blue-shifted in its longest-wave band, due to a competitive electron drift towards  $C = O$  from the  $p-OH$ . The spectral changes due to the dissociation of  $-COOH$  and  $p-OH$  are in conformity with earlier results<sup>11</sup> and the reasons for such changes are obvious<sup>12</sup>. Lower dipole strength of transition in  $H_2A^-$  lowers  $\epsilon_{\max}$  and  $\int \epsilon d\nu$ , because of stronger mesomeric effect in the anion  $-COO^-$ . With ionization of  $p-OH$  the strong mesomeric effect of  $p-O^-$  results in the red shift plus a considerable increase in  $\epsilon_{\max}$  and  $\int \epsilon d\nu$ . The dissociation of

<sup>11</sup> B. N. MATTOO, Trans. Faraday Soc. 52 (1956) 1462.

<sup>12</sup> W. D. KUMLER and L. A. STRAIT, J. Amer. chem. Soc. 65 (1943) 2349.

*o*-OH, as expected, results in a red shift of the longest-wave band due to the increased contribution to the resonance hybrid, by the ortho resonance structure, which at the same time reduces the dipole strength of transition in the chromophore, resulting in a lower  $\epsilon_{\max}$  and  $\int \epsilon d\nu$ .

Comparing  $pK_1$  of *βra* (3.30) with that of benzoic (4.20) and *p*-hydroxy benzoic (4.58)<sup>11</sup> acids, we find that in spite of the strong competing  $+M$  effect of the  $-OH$ 's tending to lower the acid strength, the inductive effect,  $-I$ , especially that of the *o*-OH, plus the intramolecular *H*-bonding considerably increases the acid strength. In the absence of *p*-OH, where the former opposing influence is absent, the acid strength is considerably higher (2.90)<sup>13</sup>. Due to the strengthening influence,  $-I$ , of *o*-OH, and at the same time a considerable weakening,  $+M$ , effect, one would probably expect a slight decrease in acid strength of *p*-OH, but due to the strong *H*-bonding with oxygen of the  $C=O$ , this is more than compensated, resulting in an overall increase in acid strength ( $pK_2$  9.31, *p*-hydroxy benzoic<sup>11</sup> to 9.12, *βra*). The large increase in  $pK_3$  (considerable weakening of acid strength of *o*-OH) is due to stronger *H*-bonding (or chelation) compared to that in salicylic acid ( $pK_3 = 12.4$ )<sup>14</sup>, because of the additional -ve charge density on the oxygen of  $C=O$ , due to the presence of *p*-OH.

### Acknowledgement

The author's grateful thanks are due to Professor S. K. K. JATKAR for his keen interest in this work.

<sup>13</sup> C. T. ABICHANDANI and S. K. K. JATKAR, J. Indian Inst. Sci., A 23 (1941) 77.

<sup>14</sup> C. T. ABICHANDANI and S. K. K. JATKAR, J. Indian Inst. Sci., A 21 (1938) 417.

## Zur Fehlordnung in Silberbromid

Von

H. SCHMALZRIED

Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen

Mit 1 Abbildung im Text

(Eingegangen am 27. 5. 59)

Es wird gezeigt, daß der überexponentielle Anstieg von elektrischer Leitfähigkeit und Ausdehnung in der Nähe des Schmelzpunktes mit Hilfe des FRENKELschen Fehlordnungsmodells gedeutet werden kann. Dabei wird, nach einem Vorschlag von JOST<sup>1</sup>, die Volumabhängigkeit der Bildungsenergie von FRENKEL-Fehlstellen in Rechnung gestellt.

### I. Einleitung

Mißt man in der Nähe des Schmelzpunktes von  $AgBr$  die elektrische Leitfähigkeit<sup>2,3</sup> oder den von der Fehlordnung herrührenden zusätzlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten<sup>4–6</sup> und trägt die Ergebnisse logarithmisch über der reziproken absoluten Temperatur auf, so findet man Abweichungen von einer Geraden, die mit steigender Temperatur zunehmen. Man hat zur Deutung angenommen<sup>7,8</sup>,

<sup>1</sup> W. JOST, G. NEHLEP, Z. physik. Chem., Abt. A **169** (1934) 129; Abt. B **34** (1936) 348; Z. physik. Chem. Neue Folge (im Druck).

<sup>2</sup> J. TELTOW, Ann. Physik (6) **5** (1949) 63.

<sup>3</sup> O. STASIW, Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. Springer 1959.

<sup>4</sup> W. ZIETEN, Z. Physik **145** (1956) 125.

<sup>5</sup> C. R. BERRY, Physic. Rev. **82** (1951) 422, 331; **97** (1955) 676.

<sup>6</sup> P. G. STRELKOW, Physik. Z. Sowjetunion **12** (1937) 73.

<sup>7</sup> S. W. KURNICK, J. chem. Physics **20** (1952) 2, 218.

<sup>8</sup> A. W. LAWSON, Physic. Rev. **78** (1950) 185.

daß neben der FRENKELSchen Fehlordnung, die bei tieferen Temperaturen vorherrscht<sup>9,10,2</sup>, zusätzlich SCHOTTKYSche Fehlordnung auftritt. Es soll im folgenden gezeigt werden, daß auch ohne diese Annahme die experimentellen Ergebnisse deutbar sind, wenn man vom FRENKELSchen Fehlordnungsmodell allein ausgeht. Dazu wird, einem Vorschlag von JOST<sup>1</sup> entsprechend, die Bildungsenergie der fehlgeordneten Ionen und deren Schwellenenergie bei der Wanderung als eindeutige Funktion des Molvolumens angenommen. EBERT und TELTOW haben in einer Arbeit<sup>11</sup> qualitative Gedanken dieser Art bereits erwähnt.

## II. Theorie

a) Für die folgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, die Bedingung für die Gleichgewichtskonzentration der Fehlstellen unter Benutzung der HELMHOLTZschen freien Energie  $F$  zu formulieren. Die hierzu gehörigen unabhängigen Variablen sind: das Volumen  $V$ , die Temperatur  $T$  und die Reaktionslaufzahl  $\lambda$  für die Bildung von FRENKEL-Fehlordnungsstellen aus dem ungestörten Gitter. Die Gleichgewichtsbedingung lautet alsdann:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V, T} = 0. \quad (1)$$

Der Molenbruch an Silberionen auf Zwischengitterplätzen, der gleich ist dem Molenbruch an Silberionenleerstellen, sei mit  $x$  bezeichnet. Analog dem Standardwert der Änderung der freien Enthalpie kann der Grundwert  $\Delta F^+$  der Änderung der HELMHOLTZschen freien Energie für die Bildung von FRENKEL-Fehlordnungsstellen definiert werden:

$$\Delta F^+ = \lim_{x \rightarrow 0} \left[ \left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V, T} - 2 RT \ln x \right]. \quad (2)$$

Hiermit folgt für hinreichend kleine Werte von  $x$  als notwendiger Voraussetzung für die Gültigkeit der Gesetze ideal verdünnter Lösungen:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V, T} = \Delta F^+ + 2 RT \ln x. \quad (3)$$

Aus Gl. (1) und (3) folgt:

$$\ln x = - \Delta F^+ / 2 RT. \quad (4)$$

<sup>9</sup> E. KOCH und C. WAGNER, Z. physik. Chem., Abt. B 38 (1937) 295.

<sup>10</sup> N. F. MOTT und R. W. GURNEY, Electr. Processes in Ionic Crystals, Oxford 1950.

<sup>11</sup> I. EBERT und Z. TELTOW, Ann. Physik 15 (1955) 268.

Die Größe  $\Delta F^+$  läßt sich in bekannter Weise in einen Energieanteil  $\Delta E^+$  und einen Entropieanteil  $\Delta S^+$  zerlegen:

$$\Delta F^+ = \Delta E^+ - T \Delta S^+ \quad (5)$$

mit

$$\Delta E^+ = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{V, T} \quad (6)$$

und

$$\Delta S^+ = \lim_{x \rightarrow 0} \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial \lambda} \right)_{V, T} - 2 R \ln x \right]. \quad (7)$$

Nach einem Vorschlag von JOST<sup>1</sup> wird angenommen, daß im Gebiet der DULONG-PETITSchen Näherung für die spezifische Wärme des Grundgitters bei konstantem Volumen  $\Delta E^+$  eine eindeutige Funktion des Molvolumens  $V_m$  ist. In Erweiterung des JOSTschen Vorschlages wird die gleiche Annahme für  $\Delta S^+$  gemacht. In dem interessierenden Gebiet sei das Molvolumen durch eine lineare Funktion von Temperatur  $T$ , Druck  $P$  und Molenbruch der FRENKEL-Fehlordnungsstellen  $x$  angesetzt. Ausgangswert sei das Molvolumen  $V_m^*$ , genommen für den Standarddruck  $P^o$  und die Bezugstemperatur  $T_o$ , entsprechend dem Schwerpunkt des interessierenden Temperaturintervalls (200° bis 400°C) mit der zugehörigen Fehlordnungskonzentration  $x_o$ ,

$$V_m^* = V_m(T_o, P^o). \quad (8)$$

Der zugehörige Wert von  $\Delta F^+$  sei mit  $\Delta F^*$  bezeichnet.

$$\Delta F^* = \Delta F^+(T_o, P_o). \quad (9)$$

Alsdann wird das Molvolumen für  $T > T_o$  und beliebig gegebenem Druck  $P$

$$V_m = V_m^* [1 + \alpha(T - T_o) - \kappa(P - P^o) + \Delta V^o(x - x_o)] \quad (10)$$

mit  $\alpha$  als Volum-Ausdehnungskoeffizient des Grundgitters ohne Fehlordnung,  $\kappa$  als Kompressibilität und  $\Delta V^o$  als Standardwert der Volumänderung bei der Bildung von FRENKEL-Fehlordnungsstellen

$$\Delta V^o = \lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right)_{P, T} \quad \text{für} \quad P = P^o, T = T^o. \quad (11)$$

Wie oben erwähnt, wird nach JOST<sup>1</sup> angenommen, daß  $\Delta E^+$  und  $\Delta S^+$  eindeutige Funktionen des Molvolumens  $V_m$  sind und somit von  $T$



und  $P$  nur nach Maßgabe der Veränderlichkeit von  $V_m$  abhängen. Die folgenden Betrachtungen seien auf einen Bereich mit linearer Abhängigkeit als hinreichender Näherung beschränkt.

Man kann ansetzen:

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta F^+}{dV_m} &= \frac{d\Delta E^+}{dV_m} - T_o \frac{d\Delta S^+}{dV_m} - (T - T_o) \frac{d\Delta S^+}{dV_m} \\ &= \left( \frac{d\Delta F^+}{dV_m} \right)_{T=T_o} - (T - T_o) \frac{d\Delta S^+}{dV_m}.\end{aligned}\quad (12)$$

In einer hier nicht näher mitgeteilten Abschätzung konnte gezeigt werden, daß in dem interessierenden Temperaturbereich ( $T_o - 100 < T_o < T_o + 100$ ) die Größe  $(d\Delta S^+/dV_m) \cdot (T - T_o)$  klein gegen  $(d\Delta F^+/dV_m)_{T=T_o}$  ist und somit vernachlässigt werden, also

$$\frac{d\Delta F^+}{dV_m} = \left( \frac{d\Delta F^+}{dV_m} \right)_{T=T_o} = \text{const} \quad (12a)$$

gesetzt werden kann. Aus den Gl.(8) bis (12a) folgt:

$$\Delta F^+ = \Delta F^* + \left( \frac{d\Delta F^+}{dV_m} \right) \cdot V_m^* [\alpha(T - T_o) - \kappa(P - P_o) + \Delta V^o(x - x_o)]. \quad (13)$$

Einführung von Gl.(13) in Gl.(4) ergibt:

$$\begin{aligned}\ln x &= - \frac{\Delta F^*}{2RT} \\ &\quad - \left( \frac{d\Delta F^+}{dV_m} \right) \cdot V_m^* \\ &\quad \quad \quad [\alpha(T - T_o) - \kappa(P - P_o) + \Delta V^o(x - x_o)].\end{aligned}\quad (14)$$

Gl.(14) beschreibt Eigenschaftsänderungen, die proportional zur Fehlordnungskonzentration sind.

b) Bei einer weiteren Gruppe von Eigenschaftsänderungen ist die Beweglichkeit der fehlgeordneten Teilchen mitzubberücksichtigen. Im weiteren sei in diesem Zusammenhang nur die Leitfähigkeit  $\sigma$  behandelt.

Für die Bildung von Silberionen in Sattelpunktlagen aus Silberionen auf Zwischengitterplätzen sei analog zu der in Gl.(2) definierten Größe  $\Delta F^+$  die Größe  $\Delta F_{\circ}^+$  eingeführt. Die entsprechende Größe für Leerstellen sei mit  $\Delta F_{\square}^+$  bezeichnet. Aus Überführungsmessungen<sup>12</sup> kann man schließen, daß im wesentlichen Silberionen die Träger des elektrischen Stromes sind. Dann gilt:

$$\sigma = x [\sigma_{\circ}^o \exp(-\Delta F_{\circ}^+/RT) + \sigma_{\square}^o \exp(-\Delta F_{\square}^+/RT)], \quad (15)$$

<sup>12</sup> C. TUBANDT, Handb. d. exp. Physik XII/1 (1952) 381.

worin  $\sigma_{\square}^o$  und  $\sigma_{\square}^o$  Konstanten sind. Eine Analyse TELTOWSCHER  $\sigma$ -Werte<sup>2</sup> im betrachteten Temperaturgebiet zeigt, daß man Gl. (15) in guter Näherung vereinfachen kann zu einer eingliedrigen Formel:

$$\sigma \cong x \cdot \sigma^o \cdot \exp(-\Delta F_{Ag}^+/RT) \quad (16)$$

mit  $\sigma^o$  als Konstante. Im Einklang mit JOST<sup>1</sup> wird, wie unter a) angenommen, daß auch  $\Delta F_{Ag}^+$  eine eindeutige Funktion des Molvolumens ist, darüber hinaus aber nicht weiter von  $T$  oder  $P$  abhängt. Beschränkt man sich wiederum wie unter a) auf einen Bereich linearer Näherung und setzt demnach

$$\frac{d\Delta F_{Ag}^+}{dV_m} = \text{const}, \quad (17)$$

so ergibt sich aus den Gln. (8) bis (12), (16) und (17) mit  $\Delta F_{Ag}^* = \Delta F_{Ag}^+(T_o, P^o)$  für  $\ln \sigma$  der folgende Ausdruck:

$$\ln \sigma = \ln \sigma^o - \frac{1}{RT} \left\{ \frac{1}{2} \Delta F^* + \Delta F_{Ag}^* + \left( \frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+}{dV_m} + \frac{d\Delta F_{Ag}^+}{dV_m} \right) V_m^* \right. \\ \left. + [\alpha(T - T_o) - \kappa(P - P^o) + \Delta V^o(x - x_o)] \right\}. \quad (18)$$

c) Aus den unter a) und b) hergeleiteten Gleichungen sollen nun experimentell leicht bestimmbare Größen gewonnen werden. Aus Gl. (14) sieht man, daß für  $T \rightarrow T_o$  eine im wesentlichen lineare Abhängigkeit zwischen  $\ln x$  und  $T^{-1}$  resultiert. Erst bei höheren Temperaturen, d. h. zunehmender Fehlordnung, wird eine Abweichung von der Linearität bemerkbar werden. Ebenso sieht man, daß wegen  $\lim x = 0, P \rightarrow \infty$ , für große  $P$  die Abhängigkeit zwischen  $\ln x$  und  $P$  im wesentlichen auch linear ist. Es seien deshalb nachfolgende Differenzfunktionen definiert, wobei die partiellen Differentialquotienten für  $P$  und  $T$  als unabhängige Variable zu nehmen sind:

$$D_1 = \ln x - \left[ \ln x(T_o, P^o) + \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \left( \frac{\partial \ln x}{\partial 1/T} \right)_{T=T_o} \right] = \frac{-(d\Delta F^+/dV_m) x \Delta V^o}{2RT} \\ \text{für } P = P^o \quad (19)$$

$$D_2 = \ln \sigma - \left[ \ln \sigma(T_o, P^o) + \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial 1/T} \right)_{T=T_o} \right] \\ = - \left( \frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+}{dV_m} + \frac{d\Delta F_{Ag}^+}{dV_m} \right) \frac{x \Delta V^o}{RT} \quad \text{für } P = P^o \quad (20)$$

$$D_3 = \ln x - \lim_{P' \rightarrow \infty} \left[ \ln x(T, P') + (P - P') \left( \frac{\partial \ln x}{\partial P} \right)_{P=P'} \right] = \frac{-(d\Delta F^+/dV_m) \Delta V^o x(P)}{2RT} \quad (21)$$

$$D_4 = \ln \sigma - \lim_{P' \rightarrow \infty} \left[ \ln \sigma(T, P') + (P - P') \left( \frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \right)_{P=P'} \right] \\ = - \left( \frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+}{dV_m} + \frac{d\Delta F_{Ag}^+}{dV_m} \right) \frac{\Delta V^o x(P)}{RT}. \quad (22)$$

Hieraus folgt weiter:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{D_3}{D_4} = - \frac{\frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+ / dV_m}{d\Delta F^+} + \frac{d\Delta F_{A_0^+} / dV_m}{dV_m}}{\frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+ / dV_m}{dV_m} + \frac{d\Delta F_{A_0^+} / dV_m}{dV_m}} = \text{const.} \quad (23)$$

Aus Gl. (14) ergibt sich:

$$\frac{1}{x} \frac{\partial x}{\partial P} = - \frac{d\Delta F^+ / dV_m}{2RT} \cdot V_m^* \left[ \Delta V^0 \frac{\partial x}{\partial P} - \kappa \right]. \quad (24)$$

Für  $x \ll 1$  kann man statt Gl. (24) schreiben:

$$\frac{\partial x}{\partial P} \cong \frac{(d\Delta F^+ / dV_m) \cdot x \cdot \kappa \cdot V_m^*}{2RT}. \quad (25)$$

Setzt man diese Näherung in Gl. (18) ein, die ebenfalls nach  $P$  differenziert wird, dann folgt:

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \cong \frac{(\frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+ / dV_m}{dV_m} - \frac{d\Delta F_{A_0^+} / dV_m}{dV_m}) \kappa V_m^*}{RT} \left[ 1 - \frac{(d\Delta F^+ / dV_m) x \Delta V^0}{2RT} \right]. \quad (26)$$

d) Eine weitere für die folgenden Auswertungen wichtige Beziehung ergibt sich aus dem unter a) beschriebenen Modell und allgemeinen thermodynamischen Gleichungen. Es gilt allgemein (siehe z.B. SCHOTTKY<sup>13</sup>):

$$\left( \frac{\partial F}{\partial P} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{P, T} \quad (27)$$

und unter Benützung von Gl. (11):

$$\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \lambda} = \frac{\partial V}{\partial \lambda} = \Delta V^0 \quad \text{wegen} \quad \frac{\partial G}{\partial P} = V \quad \text{für} \quad x \rightarrow 0, P = P^0. \quad (28)$$

Aus Gln. (27) und (28) folgt:

$$\Delta V^0 = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{P, T} \right]_{\lambda, T} = \frac{\partial}{\partial P} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda} \right)_{V, T} \right]_{\lambda, T} \quad (29)$$

$$\text{für } x \rightarrow 0, P = P^0. \quad (29)$$

Gl. (29) ergibt zusammen mit den Gln. (3) und (13)

$$\Delta V^0 = - (d\Delta F^+ / dV_m) \cdot \kappa \cdot V_m^*. \quad (30)$$

### III. Zur Analyse der vorliegenden Messungen

a) Nach einer von WAGNER und KOCH<sup>9</sup> angegebenen Methode hat KURNICK<sup>7</sup> unter Zuhilfenahme der Druckabhängigkeit der Fehlordnungskonzentration in  $AgBr$  den Wert  $\Delta V^0$  ermittelt. Nach KURNICK folgt aus den Gln. (25) und (30):

$$\Delta V^0 = - 2RT \frac{\partial \ln x}{\partial P} = 16 \text{ cm}^3.$$

<sup>13</sup> W. SCHOTTKY, Thermodynamik, Berlin 1929.

Setzt man diesen Wert für  $\Delta V^0$  in Gl.(30) ein, so erhält man für  $d\Delta F^+/dV_m$  den folgenden Zahlenwert: ( $\kappa$  nach<sup>14</sup> =  $2,7 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/kg)

$$(d\Delta F^+/dV_m) = -4800 \text{ cal/cm}^3.$$

Auch den Zahlenwert  $(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m)$  kann man nach Messungen von KURNICK<sup>7</sup> berechnen. Für hinreichend hohe Drucke und tiefe Temperaturen läßt sich Gl.(26) wegen  $x \rightarrow 0$  vereinfachen zu

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial P} \cong \left( \frac{1}{2} \frac{d\Delta F^+}{dV_m} + \frac{d\Delta F_{Ag^+}}{dV_m} \right) \frac{\kappa V_m}{RT}. \quad (31)$$

Hieraus und aus dem bekannten Wert für  $(d\Delta F^+/dV_m)$  ergibt sich dann  $(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m)$  nach den Leitfähigkeitsmessungen von KURNICK<sup>7</sup> zu:

$$(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m) = -950 \text{ cal/cm}^3.$$

Dabei ist hervorzuheben, daß sowohl die Isotherme der Leitfähigkeit für 202°C wie auch die Isotherme für 289°C übereinstimmende Werte bei hohen Drucken für  $(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m)$  ergeben; ein Hinweis für die Gültigkeit der Gl.(31). Bei noch höheren Temperaturen hingegen darf das Glied  $(d\Delta F^+/dV_m) x \Delta V^0 / 2 RT$  in Gl.(26) nicht mehr vernachlässigt werden. Man kann in diesem Temperaturbereich Gl.(26) dazu benutzen, um aus den bekannten Werten  $(d\Delta F^+/dV_m)$  und  $(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m)$  und den Leitfähigkeitswerten bei verschiedenen Drucken die Fehlordnungskonzentrationen zu berechnen.

b) Aus einer Analyse der Leitfähigkeitsmessungen von TELTOW<sup>2</sup> und STASIW<sup>3</sup> lassen sich auf die folgende unabhängige Weise im Gebiet hoher Temperaturen die Fehlordnungskonzentrationen berechnen: Nach Gl.(20) ergibt sich aus den Messungen die Differenzfunktion  $D_2$ , nach Gl.(23) läßt sich alsdann  $D_1$  aus  $D_2$  berechnen. Zwischen  $x$  und  $D_1$  besteht jedoch nach den Gl.(19), (25) und (30) folgender Zusammenhang:

$$x = - \frac{D_1 \kappa V_m^*}{\Delta V^0 \cdot \frac{\partial \ln x}{\partial P}} = \frac{D_1 \kappa V_m^*}{(\Delta V^0)^2} \cdot 2 RT. \quad (32)$$

Abb.1 gibt das Ergebnis wieder. Wie man erkennt, schließen sich die nach Gl.(32) gewonnenen  $x$ -Werte zwanglos an die von TELTOW<sup>2</sup> bei

<sup>14</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Bd. E I 1927.

tieferen Temperaturen gemessenen Werte an. Dies ist eine Bestätigung für die Richtigkeit der nach KURNICK<sup>7</sup> gewonnenen Werte  $(d\Delta F^+/dV_m)$  und  $(d\Delta F_{Ag}^+/dV_m)$ , da die berechneten  $x$ -Werte in sehr empfindlicher Weise von der Wahl der Werte  $(d\Delta F^+/dV_m)$  und  $(d\Delta F_{Ag}^+/dV_m)$  abhängen.

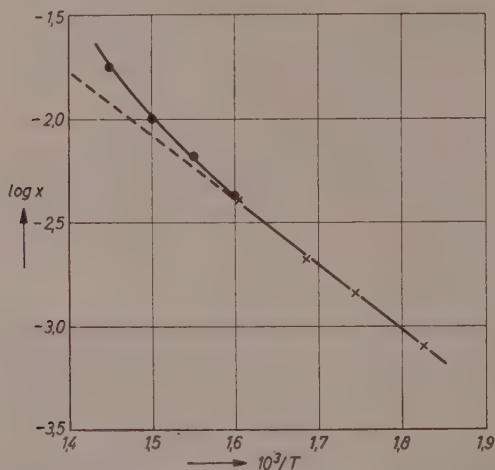


Abb. 1. Fehlordnungskonzentration in  $AgBr$ ;  $\times \times \times$  gemessen (TELTOU<sup>2</sup>),  $\bullet \bullet \bullet$  berechnet aus Leitfähigkeitswerten nach Gl. (21).

c) ZIETEN<sup>4</sup> hat in Übereinstimmung mit BERRY<sup>5</sup> und STRELKOW<sup>6</sup> die Ausdehnung von  $AgBr$  als Funktion der Temperatur gemessen. Ist  $\Delta\alpha$  der von der Fehlordnung herrührende zusätzliche lineare Ausdehnungskoeffizient, so gilt für die zusätzliche relative Volumzunahme:

$$\Phi(T) = \frac{x\Delta V^0}{V_m} = 3 \int_0^T \Delta\alpha dT. \quad (33)$$

Aus den Gln. (19) und (33) folgt:

$$D_1 = - \frac{(d\Delta F^+/dV_m) \cdot \Phi(T) \cdot V_m}{2RT}. \quad (34)$$

Tab. 1 gibt die  $D_1$ -Werte wieder, die aus den ZIETENSchen Werten für  $\Phi$  berechnet wurden. Ein Vergleich mit den  $D_1$ -Werten nach TELTOU<sup>2</sup> zeigt, daß die ZIETENSchen Werte etwas zu klein sind. Diese

Unterschiede lassen sich folgendermaßen erklären: Bei der Bestimmung von  $\Delta\alpha$  muß von der Gesamtausdehnung  $\alpha$  die „Grundgitterausdehnung“ subtrahiert werden. Hierin liegt infolge der Unsicherheit für die „Grundgitterausdehnung“ eine gewisse Willkür. ZIETEN<sup>4</sup> setzt zur Festlegung dieser Größe zwei verschiedene Fehlordnungsmodelle im  $AgBr$  voraus. Ein Vergleich zwischen den  $x$ -Werten nach TELTOW<sup>2</sup> und  $x$ -Werten, die aus den ZIETENSchen Messungen unterhalb von 350°C berechnet wurden, zeigt, daß die ZIETENSche Annahme der beiden Fehlordnungsmodelle nicht ohne weiteres gerechtfertigt ist.

Tabelle 1. Vergleich der  $D$ - und  $x$ -Werte nach den verschiedenen Autoren

$T(K)$	693	679	666	645	625	610	
$D_1$	0,50	—	0,30	0,20	0,13	—	nach TELTOW <sup>2</sup> und
$x \cdot 100$	1,82		1,05	0,68	0,43		Gln. (20), (23) und (32)
$D_1$	0,42	—	0,24	—	0,10	—	nach ZIETEN <sup>4</sup> und
$x \cdot 100$	1,53		0,85		0,33		Gln. (33), (34) und (32)
$D_1$	—	0,40	—	—	—	0,16	nach KURNICK <sup>7</sup> und
$x \cdot 100$		1,42				0,51	Gln. (35) und (32)

d) Eine Analyse der Leitfähigkeit als Funktion des Druckes bietet die weitere Möglichkeit, aus dem unter Abschnitt IIa entwickelten Modell Fehlordnungskonzentrationen zu berechnen, und diese mit den Werten nach TELTOW<sup>2</sup> und ZIETEN<sup>4</sup> zu vergleichen. Aus den Gl. (19) bis (23) folgt:

$$D_4(P = P_o) = D_2 = \frac{(\frac{1}{2} d\Delta F^+ / dV_m + d\Delta F_{Ag^+} / dV_m)}{(\frac{1}{2} d\Delta F^+ / dV_m)} \cdot D_1. \quad (35)$$

$D_4(P = P_o)$  entnimmt man den Leitfähigkeitsisothermen für 327°C und 406°C nach KURNICK<sup>7</sup>, und daraus bestimmen sich nach Gln. (35) und (32) die zugehörigen  $x$ -Werte. Die Resultate sind in Tab. 1 eingetragen.

#### IV. Diskussion

Es ist bemerkenswert, daß die aus den verschiedenen  $D_1$ -Werten nach dem vorliegenden Modell berechneten Fehlordnungskonzentrationen sich gut an die aus früheren Messungen<sup>2,9</sup> extrapolierten Fehlordnungskonzentrationen anschließen. Dies spricht für die Konsistenz der mit dem Modell eingeführten Voraussetzungen und der darin enthaltenen Größen ( $d\Delta F^+ / dV_m$ ) und ( $d\Delta F_{Ag^+} / dV_m$ ). Anschaulich



sind diese Größen folgendermaßen zu interpretieren: Wegen  $V_m^* \simeq 30 \text{ cm}^3$  (*AgBr*) ändert sich  $\Delta F^+$  bzw.  $\Delta F_{Ag^+}$  bei einer Änderung des Gitterparameters von etwa 10% um  $(d\Delta F^+/dV_m)$  bzw.  $(d\Delta F_{Ag^+}/dV_m)$ .

Der von KURNICK<sup>7</sup> angegebene Wert  $\Delta V^0$  von  $16 \text{ cm}^3$  steht in ungefährer Übereinstimmung mit theoretischen Abschätzungen<sup>15</sup>.

Die nach Auswertung der verschiedenen Experimente noch vorhandenen Streuungen der Fehlordnungskonzentrationen sind teilweise in der Art der Auswertung begründet. Auf die Abweichungen bei den Fehlordnungskonzentrationen nach ZIETEN wurde bereits früher eingegangen.

Allgemein muß noch darauf hingewiesen werden, daß die *D*-Werte als kleine Differenzen gewonnen werden und darum mit einiger Unsicherheit behaftet sind. In unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes sollte der Fehler jedoch nicht größer als  $\pm 10\%$  werden.

Insgesamt kann wohl gesagt werden, daß bei Berücksichtigung der Volumänderung durch Temperaturerhöhung und ferner bei Zugrundelegung des FRENKELSchen Fehlordnungsmodells die Messungen an *AgBr* zu deuten sind. Dabei soll nicht in Abrede gestellt werden, daß in der Nähe des Schmelzpunktes noch weitere Einflüsse Geltung erlangen können (siehe z.B.<sup>3</sup>, S. 35 ff., oder<sup>16</sup>), die vom vorliegenden Modell nicht erfaßt werden.

Herrn Prof. Dr. C. WAGNER danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

<sup>15</sup> N. F. MOTT und M. J. LITTLETON, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 485.

<sup>16</sup> R. MATEJEC, Photogr. Korresp. **93** (1957) 17.

## Structural Groups of Ions in Hydrocarbons

By

ANDREW GEMANT

Engineering Research Department, The Detroit Edison Company, Detroit  
Michigan

With 6 figures

(Received May, 30, 1959)

### Abstract

The purpose of this study was to establish the structural groups of ions present after ozonization of solutions of an aromatic compound and an aliphatic acid in alicyclic hydrocarbons. The method used was the adsorption of carbon-14 labeled compounds by various polar adsorbers. The study shows that the chief constituent of the cation is the aromatic group, whereas the anion contains in all probability the aliphatic acid group as main constituent.

### Introduction

In electrically conducting hydrocarbons the concentration of free ions is very low. The study of these ions is facilitated if the species studied include, the basic and acidic reaction intermediates from which the ions originate and the concentration of which is much higher. A technique making use of these intermediates, was applied by the writer in connection with metal-complex ions in hydrocarbons<sup>1</sup>. The method employed was radiochemical: the compounds essential for obtaining ionic species were labeled with  $C^{14}$ . The solutions containing the ionic species were then brought in contact with various polar adsorbers. By this means it was established whether the compounds contributed to the structure of the basic or acidic reaction intermediates, thus ultimately of the cations or the anions present in the conducting solution.

<sup>1</sup> ANDREW GEMANT, Z. physik. Chem. Neue Folge 12 (1957) 96; App. sci. Res. A 8 (1959) 147.

In the present study this method was used in a different kind of ionic solution. Certain compounds in hydrocarbon solvents were previously observed<sup>2</sup> to yield by means of ozonization high electrical conductivities. The basic and acidic intermediates in that reaction, thus indirectly the cations and anions, were now analyzed by the radiochemical adsorption technique.

### Ionic Products from Aromatic Compounds and an Acid

As described in the papers quoted<sup>2</sup>, action of ozone at room temperature produced high conductivities in hydrocarbon solutions of an aromatic compound and an aliphatic acid. In the present study solutions of 2-methylnaphthalene or naphthalene, and lauric acid in methylcyclohexane were used. Amberlite resins were used as polar adsorbers: chiefly the acidic cation adsorbers XE-77 and XE-100, both in the *H*-form, and the basic anion adsorber IRA-401 in the *OH*-form. In a few experiments copper and magnesium were used as anion adsorbers. Crystalline monomer compounds were also used for this purpose and will be discussed later. Each sorption experiment was carried out with 2.5 cc of the solution and 0.1 g of resin, and lasted 3 minutes, after which the adsorbent was washed with benzene.

The first series of tests was carried out with lauric-1-*C*<sup>14</sup> acid and non-radioactive 2-methylnaphthalene. Table 1 gives the results of measurements. As may be seen, nonspecific adsorption on the cation-exchange resin is small compared with the adsorption by the anion-exchange resin. No cationic product is found after the action of *O*<sub>3</sub>. The main result is a marked decrease of adsorption on the anion-exchanger after ozonization. The last two rows of Table 1 show that this decrease

Table 1. *Lauric -1-C<sup>14</sup> Acid, 2.5  $\mu$ g in Sample*

Concentration, $\mu$ M/l		Adsorber	$\mu$ g adsorbed	
Lauric -1- <i>C</i> <sup>14</sup> acid	2-methyl- naphthalene		Before ozonization for 8 min	After
5	200	<i>Cu</i>	0.14	0.00
5	200	<i>Mg</i>	0.40	0.00
5	200	<i>XE-77</i>	0.02	0.01
5	200	<i>IRA-401</i>	1.05	0.11
5	0	<i>XE-77</i>	0.02	0.00
5	0	<i>IRA-401</i>	1.02	0.10

<sup>2</sup> ANDREW GEMANT, J. electrochem. Soc. **102** (1955) 454; Appl. sci. Res. A **6** (1956) 1.

apparently does not depend on the presence of the aromatic; it is found also when lauric acid is the only solute present. The results thus indicate a reduction in anionic character of the aliphatic acid.

From the available data it cannot be stated into what form the acid is transformed by the action of  $O_3$ . Peroxy acids are known among the reaction products of ozone with aliphatic acids<sup>3</sup>; it is possible that these are less polar in adsorption. The reversible combination of a few molecules of primary oxidation products of the acid to form a low-molecular weight polymer is another possibility.

Since an aliphatic acid is in itself anionic, it is not obvious whether the observed residual anionic sorption after  $O_3$ -treatment is due to the unchanged acid or the reaction product. With either alternative, the conclusion may be drawn that the structure of the anions of the conducting solutions contains the aliphatic acid group.

Beside aliphatic acids, cholesterol was found to lead to high conductivities. Cholesterol is known to have acids among its reaction products<sup>4, 5</sup>. These acids might act similarly to aliphatic acids. Cholesterol-4- $C^{14}$  was used in the following tests. This compound has the advantage that before  $O_3$  treatment no polar groups are present. Table 2 gives the results.

Table 2. Cholesterol-4- $C^{14}$ ; 2.4  $\mu g$  in Sample

Concentration, $\mu M/l$		Adsorber	$\mu g$ adsorbed	
Cholesterol-4- $C^{14}$	Naphthalene		Before ozonization for 8 min	After
2.5	200	<i>XE-100</i>	0.010	0.022
2.5	200	<i>IRA-401</i>	0.008	0.072
2.5	0	<i>XE-100</i>	0.012	0.021
2.5	0	<i>IRA-401</i>	0.004	0.082

While adsorption before  $O_3$  treatment is small, it rises on the anion-exchanger close to 0.1  $\mu g$  after treatment, a value found with lauric acid. Adsorption on the cation-exchanger is relatively low as with lauric acid. The behavior of the two compounds is thus similar.

<sup>3</sup> A. V. TOBOLSKY and R. B. MESROBIAN, *Organic Peroxides*, Interscience, New York, 1954, p. 35.

<sup>4</sup> H. GILMAN, *Organic Chemistry*, Vol. II, Wiley, New York, 1945, p. 1357.

<sup>5</sup> H. LETTRÉ, Hoppe-Seyler's *Z. physiol. Chem.* **221** (1933) 73.

The next step was the establishment of ionic products derived from the aromatic compound present. Naphthalene and 2-methylnaphthalene proved suitable for the purpose; both are crystalline compounds and were used in  $C^{14}$  labeled form. Because of the finite volatility of the naphthalenes, it was found advisable to have the resinous adsorbers sealed immediately after adsorption. The results are given in Table 3. As expected, the amounts adsorbed before  $O_3$  treatment were

Table 3. 2-(Methyl  $C^{14}$ )-Naphthalene

Concentration, mM/l				$\mu\text{g}$ naphthalene in sample	Adsorber	$\mu\text{g}$ naphth. adsorbed	
2-methyl-naphthalene		Lauric acid	Cholesterol			Before	After
Active	Inactive					ozonization, 7 min	
0.02	1.2	20	0	420	<i>XE-77</i>	0.33	7.8
0.02	1.2	20	0	420	<i>IRA-401</i>	0.60	19.0
0.02	0.4	20	0	140	<i>XE-77</i>	0.11	3.0
0.02	0.4	20	0	140	<i>IRA-401</i>	0.64	8.0
0.02	0.4	0	0	140	<i>XE-77</i>	—	6.6
0.02	0.4	0	0	140	<i>IRA-401</i>	—	6.8
0.02	0.4	0	10	140	<i>XE-77</i>	—	2.6
0.02	0.4	0	10	140	<i>IRA-401</i>	—	1.8

small. After ozonization both resins show sorption of the labeled compound, indicating that both basic and acidic species are present among the products. These products are formed whether or not lauric acid is present, whereas, as observed previously, the formation of free ions is contingent on the presence of the aliphatic group. Since lauric acid does not form basic products, the chief constituent of the cation present must be the aromatic group. The anion, on the other hand, in keeping with the results, may contain either, or both, of the parent groups. Since the presence of acid is essential for ion formation, it is most likely that the anion contains the reaction product from the acid as the main constituent.

Since the reaction products of both the acid and naphthalene participate in ion formation, a likely mechanism is via an addition product which to a small extent dissociates into free ions. If the mass action law is applied to both reactions, one obtains

$$\frac{(C^+)(A^-)}{(Ar)(Ac)} = K \quad (1)$$

where the four concentrations refer respectively to the cation, the anion, the basic oxidation product of the aromatic and the oxidation product of the acid;  $K$  is the equilibrium constant. Two particular tests were carried out in order to verify the mechanism suggested.

One test refers to conductivity measurements at successive dilutions of the solution with solvent. Since both ( $C^+$ ) and ( $A^-$ ) are proportional to the conductivity  $\sigma$ , and both ( $Ar$ ) and ( $Ac$ ) are inversely proportional to the dilution  $D$ , it follows that

$$\sigma = K'/D \quad (2)$$

where  $K'$  is another constant. Plotting  $\sigma$  vs  $D$  on a bilogarithmic scale, (Fig. 1), the slope of the curve, if Equation (2) holds, should be that of the dotted line. The plot, as shown in Curve 1, has indeed, the required slope. Thus, a mechanism according to Equation (1) is in agreement with the results from the dilution test.

The second test refers to conductivity measurements with  $d-c$  voltages. If the ions were ionic

intermediates, not in equilibrium with a parent compound, they would be swept out by a polarizing field, and the conductivity would decrease. If, however, the ions are in dissociation equilibrium with a parent compound, they are immediately replaced and  $\sigma$  is not affected by the current. Curve 2 in Fig. 1 shows that  $\sigma$  remains essentially constant for an hour with a polarizing current density of about  $3 \cdot 10^{-8}$  amp/cm<sup>2</sup>. This result, too, is in agreement with the mechanism proposed.

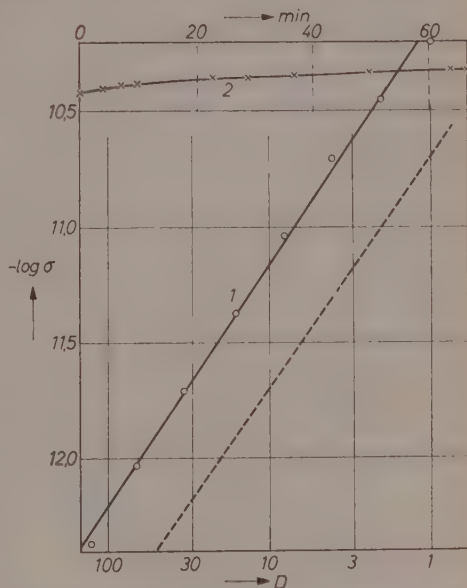


Fig. 1. Electrical conductivity  $\sigma$  vs dilution  $D$ , Curve 1, (dotted line is "45-degree" slope); and vs time of  $d-c$  polarization, Curve 2. Solution is 20 mM/l lauric acid and 20 mM/l naphthalene in methyleyclohexane;  $O_3$  for 7 min



Ionic groups among ozone products from aromatics are in agreement with recent results of Criegee<sup>6</sup> and Bailey,<sup>7</sup> since according to the former an aromatic zwitterion is a key intermediate. The ionic species observed by the author are accordingly due to electrolytic dissociation of an addition compound between the zwitterion and the alliphatic acid. The cation is probably a carbonium ion containing the aromatic group, and the anion is essentially the alliphatic acid group, either in its original form or modified by the action of ozone.

### Rate-Determining Process for Ion Formation

It is possible to determine the progress of ozonization with time, with the purpose of establishing the process that determines the rate of ion formation. This was done by three series of measurements, results of which are shown in Fig. 2. Curve 1 presents  $\sigma$  vs time of ozonization, in a solution of lauric acid and 2-methylnaphthalene in methyleyclohexane. Curve 2, referring to labeled lauric acid, gives micrograms

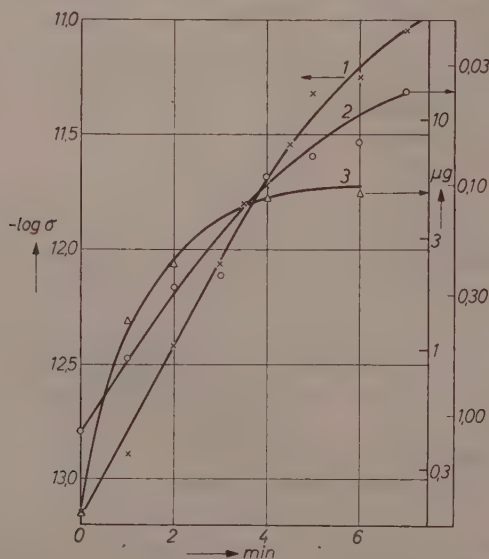


Fig. 2. Progress of ozonization with time. Curve 1: electrical conductivity  $\sigma$ ; Curve 2: adsorbed  $\mu g$  of product from lauric acid-1- $C^{14}$  on IRA resin; Curve 3: adsorbed  $\mu g$  of product from 2-(methyl  $C^{14}$ )-naphthalene on IRA resin

<sup>6</sup> R. Criegee, *Record Chem. Progress*, **18** (1957) 111.

<sup>7</sup> P. S. Bailey, *Chem. Rev.* **58** (1958) 925.

adsorbed on IRA-401 *vs* time of ozonization; the curve presents the rate of the chemical reaction involving the acid. Curve 3 refers in a similar manner to labeled methylnaphthalene. The form of this last curve is different from Curve 1, indicating a fast approach to equilibrium, whereas Curve 2 reproduces the shape of Curve 1 closer. The conclusion may be drawn that it is the reaction of the acid that determines the rate of ion formation.

### Monomer Adsorbers

Adsorption from hydrocarbon solvents, in contrast to aqueous systems, makes it possible to use, in addition to polymer resins as adsorbers, crystalline monomer substances, as long as they are insoluble in the solvent. The information obtained from polymer and monomer adsorbers may be compared and certain additional conclusions drawn.

Oxalic acid,  $(\text{COOH})_2$ , and *p*-toluenesulfonic acid,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , were used as cation adsorbers, and barium hydroxide,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ , as an anion adsorber. The results are shown in Table 4.

The first two rows show that adsorption of the laurate on the anion adsorber is reduced after ozonization. Comparing, however, Row 3 with Row 4, a difference between the resin and  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  is noticeable. The ratio of adsorbates on  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  and IRA-401 before ozonization is

Table 4. Monomer Compounds as Adsorbents

Concentration, mM/l			Adsorber	$\mu\text{g}$ adsorbed	
2-methyl-naphthalene Active	Lauric acid			Before	After
	Active	Inactive		ozonization, 7 min	
0	0.005	0	Oxalic acid	0.03	0.04
0	0.005	0	Ba hydroxide	0.80	0.33
0	0.005	0	IRA-401	1.40	0.07
0	0.005	0	Ba hydroxide	0.94	0.44
0.02	0	20	Oxalic acid	0.01	0.05
0.02	0	20	Ba hydroxide	0.02	0.84
0.02	0	20	XE-100	—	0.13
0.02	0	20	Tol.sulf.acid	—	0.10

0.7, after ozonization, 6.4. This ratio is characteristic for a given adsorbate, the ratio for lauric acid being 0.7. Since the figure 6.4 is so much larger, it appears that another compound, not unchanged lauric acid, is present after  $\text{O}_3$  treatment; it is this reaction product which could determine the structure of the anion. Now,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  consists of

compact crystallites, whereas the resin consists of granules with interstitial channels. As a result, large molecules do not easily penetrate into the resin, — so-called molecular sieve action<sup>8</sup>, — whereas they are not much impeded in their adsorption by  $Ba(OH)_2$  in which the active centers are on the surface of the crystallites. The difference between the ratios 0.7 and 6.4 then indicates that the reaction product is a more bulky molecule than the original lauric acid.

### Concentration of Ion Producing Species after Ozonization

The amounts of basic and acidic reaction products present in the ozonized solutions were also determined. In order to do this, it was first necessary to establish adsorption isotherms under the conditions

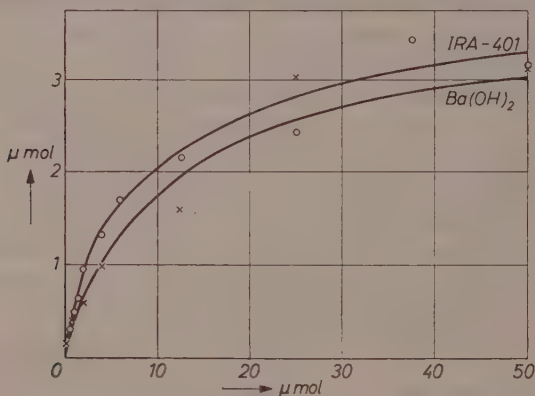


Fig. 3. Adsorption isotherm for lauric acid, micromol adsorbed *vs* micromol initially present. Solution: 2.5 cc, adsorber: 0.1 g

of the experiment. Having obtained these, the products present in the solution were estimated from the amounts adsorbed. The "isotherms" were obtained by means of solutions of unoxidized lauric - 1- $C^{14}$  acid and benzoic-carboxyl- $C^{14}$  acid. It is realized that these isotherms are not identical with those of the reaction products. Instead of the usual plot of adsorbed amount *vs* final concentration, it was more appropriate, because of the small volume of solution to plot absorbed micromols *vs* micromols initially present in the sample. This is shown for lauric acid and IRA-401 as well as  $Ba(OH)_2$  in Fig. 3, for benzoic acid

<sup>8</sup> R. KUNIN and R. J. MYERS, Discuss. Faraday Soc. 7 (1949) 114.

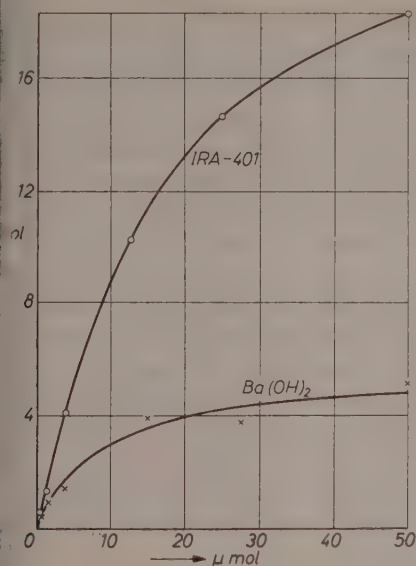


Fig. 4

Fig. 4. Adsorption isotherm for benzoic acid, micromol adsorbed *vs* micromol initially present. Solution: 2.5 cc, adsorber: 0.1 g

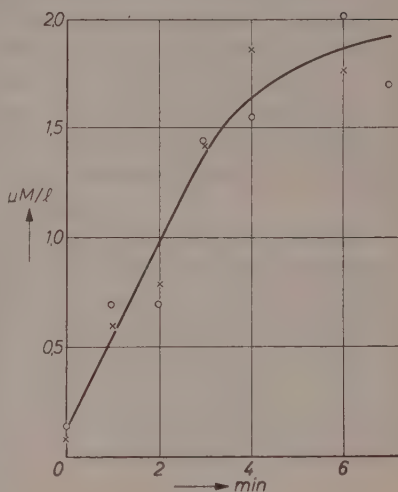


Fig. 5

Fig. 5. Concentration of cationic (x) and anionic (o) species in 40  $\mu\text{M/l}$  naphthalene *vs* time of ozonization

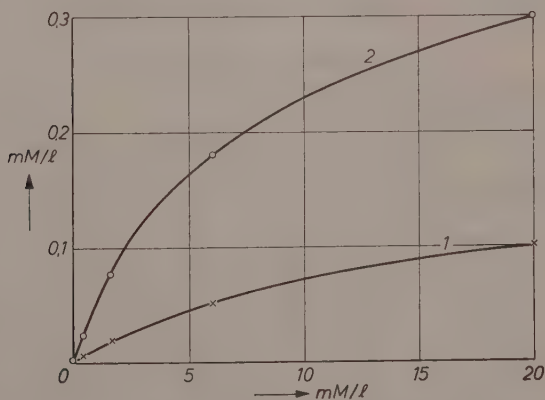


Fig. 6. Concentration of cationic (1) and anionic (2) species after ozonization *vs* total concentration of naphthalene (20 mM/l lauric acid)

and the same adsorbers in Fig. 4. The curves start with a straight portion, for which the ratio of adsorbed to that initially present may be estimated. For the larger molecule, i. e., lauric acid, this ratio for IRA-401 is about 0.5; for the smaller molecule, benzoic acid, it is close to 1.0. These approximate ratios were utilized for converting adsorbed amounts to amounts present in the oxidized solutions. These measurements were carried out with cholesterol and naphthalene; for the larger molecule (cholesterol) the ratio 0.5 was used; for the second, the ratio 1.0.

Results with naphthalene are presented in Fig. 5 and 6. Fig. 5 gives concentration of ionic species *vs* time of ozonization, Fig. 6 presents concentration of ionic species *vs* total concentration of naphthalene. All these curves are concave toward the abscissa, indicating a decreasing oxidation efficiency with increasing oxidation time as well as increasing total concentration. The efficiency of the formation of ion-producing species varies in cholesterol from 20 to 5 per cent, in naphthalene from 5 to 2 per cent under the conditions of the experiments.

### Action of Inhibitors

In one of the previous studies<sup>2</sup> it was shown that addition of small amounts of alcohol suppressed the electrical conductivities produced by ozonization. Inhibition might set in at three stages of the reaction: (1) the formation of acidic and basic oxidation products, (2) the formation of an addition compound, (3) the dissociation into ions. The

Table 5. *n*-Butylalcohol as Additive

Concentration, mM/l					Adsorber	$\mu\text{g}$ adsorbed	
2-methyl-naphthalene,		Lauric acid		n-butyl alcohol		Before	After
Active	Inactive	Active	Inactive			ozonization, 7 min	
0	0	0.005	0	80	<i>Mg</i>	0.14	0.01
0	0	0.005	0	80	<i>IRA-401</i>	0.71	0.14
0	0.4	0.005	0	80	<i>Mg</i>	0.19	0.00
0	0.4	0.005	0	80	<i>IRA-401</i>	0.92	0.12
0.02	0	0	20	80	<i>XE-77</i>	0.04	0.08
0.02	0	0	20	80	<i>IRA-401</i>	0.01	0.42
0.02	0	0	20	0	<i>XE-100</i>	0.01	0.08
0.02	0	0	20	0	<i>IRA-401</i>	0.01	0.35
0.02	0	0	20	80	<i>XE-100</i>	—	0.10
0.02	0	0	20	80	<i>IRA-401</i>	—	0.38

previous study showed that characteristic changes in the ultraviolet absorption spectra due to ozonization were suppressed by addition of alcohols. This result eliminates mechanism (3) because of the minute amounts participating in dissociation, which would not affect the absorption spectra. Thus, only (1) and (2) are left as possibilities.

A decision between these two was attempted; in addition to the main reactants *n*-butyl alcohol was added to the solution. The results are presented in Table 5. It may be seen that alcohol does not affect the changes in ionic adsorption due to ozonization.

The result indicates that formation of ionic oxidation products is not inhibited by alcohol, thus eliminating possibility (1). The inhibitive mechanism is then in all probability connected with addition compound formation.



## Über den magnetokatalytischen Effekt III

Von

GEORG-MARIA SCHWAB und ANTON KAISER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Mit 13 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 2. 6. 59)

An ferromagnetischen Katalysatoren wurde bei der Knallgasreaktion, der Reaktion von Distickstoffmonoxyd mit Wasserstoff und der *p*-Wasserstoffumwandlung der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf die katalytische Aktivität untersucht, ein äußerer magnetokatalytischer Effekt jedoch nicht gefunden. Bei der *p*-Wasserstoffumwandlung ergab die magnetische Umwandlung im Curie-Intervall keine Änderung der Aktivierungsenergie im paramagnetischen Gebiet, d. h. keinen Effekt II. Art. Es wird angenommen, daß kein Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität des Katalysators besteht. — Die Ergebnisse von JUSTI und VIETH über einen äußeren magnetokatalytischen Effekt bzw. die Ergebnisse von VIETH über einen HEDVALL-Effekt II. Art konnten nicht bestätigt werden.

### Einleitung

Bei ihren Arbeiten über den magnetokatalytischen Effekt fanden SCHWAB und GOETZELER<sup>1,2</sup> einen deutlichen Effekt I. Art. Eine Änderung der Aktivierungsenergie (Effekt II. Art) wurde, im Gegensatz zu HEDVALL<sup>3</sup>, nicht gefunden. Kompliziert werden diese Ergebnisse durch eine Arbeit von VIETH<sup>4</sup>. Hier zeigte sich bei der *p*-Wasserstoffumwandlung an Nickel ein Effekt II. Art. Während aber die Aktivierungsenergien bei HEDVALL im paramagnetischen Gebiet größer waren als im

<sup>1</sup> G.-M. SCHWAB und H. GOETZELER, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 1.

<sup>2</sup> G.-M. SCHWAB und H. GOETZELER, Z. physik. Chem. Neue Folge **4** (1955) 148.

<sup>3</sup> J. A. HEDVALL, Einführung in die Festkörperchemie, Braunschweig 1952, S. 200.

<sup>4</sup> G. VIETH, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 331.

ferromagnetischen, werden sie hier kleiner. Ein magnetokatalytischer Effekt 1. Art konnte nicht festgestellt werden.

Über einen „äußeren magnetokatalytischen Effekt“ berichten JUSTI und VIETH<sup>5</sup>. Der Einfluß äußerer Magnetfelder auf die katalytische Wirksamkeit des ferromagnetischen Zustandes ergab eine deutliche Erhöhung, ja Vervielfachung der Umwandlungsgeschwindigkeit  $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$  in *Ni*-Kapillaren durch nur mäßig starke äußere Felder (einige 100 bis 1000 Oe). Schon das magnetische Erdfeld von 0,2 Oe soll einen durchaus merklichen Einfluß ausüben. Als weiterer Beweis für den direkten Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität wird eine ausgesprochene magnetokatalytische Remanenz angesehen.

Für eigentliche chemische Reaktionen in gasförmiger und flüssiger Phase ( $N_2O$ -Zerfall,  $NH_3$ -Zerfall, Äthylenhydrierung, Hydrierung von Allylalkohol und Aceton) wurden dagegen von diesen Autoren keine genügend reproduzierbaren Umsatzwerte erhalten, ein magnetokatalytischer Effekt also nicht bewiesen.

In diesem Zusammenhang ist die Arbeit von VIETH<sup>4</sup> interessant. Im Gegensatz zu seinen früheren Ergebnissen mit JUSTI, wo das *Ni*-Rohr quer zu seiner Achse magnetisiert war, wurde hier der Einfluß longitudinaler Magnetfelder auf *Ni* untersucht, aber keine Umsatzerhöhung gefunden.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse machten es wünschenswert, die aufgezeigten Probleme weiter zu untersuchen. An den ferromagnetischen Katalysatoren *Ni*, *Ni-Cu* und *Ni-Cr*<sup>1,2</sup> wurden folgende Gasreaktionen durchgeführt:

1. Knallgasreaktion
2. Reduktion von Stickoxydul
3. *p*-Wasserstoffumwandlung.

### Versuchsmethode

Zur Ermittlung des Reaktionsumsatzes wurde die Änderung der Wärmeleitfähigkeit beim Fortschreiten der Reaktion gemessen. Für die Knallgasreaktion und die Reduktion von Stickoxydul diente im wesentlichen eine von SCHWAB und GOETZELER<sup>2</sup> angegebene, für die *p*-Wasserstoffumwandlung eine neue Strömungsapparatur, die in Abb. 1 gezeigt wird.

<sup>5</sup> E. JUSTI und G. VIETH, Z. Naturforsch. 8a (1953) 538.

Von dem Zuleitungsrohr  $Z$  aus strömte Bombenwasserstoff an einem Manostaten  $M$  vorbei in das mit Aktivkohle gefüllte Gefäß  $A$  aus Jenaer Glas. Bei  $77^\circ \text{K}$  wurde an der Kohle ein  $H_2$ -Gemisch mit etwa  $50\%$   $p\text{-H}_2$  erzeugt. Dieses Gasgemisch erreichte über die erste Wärmeleitfähigkeitszelle  $Z_1$  das Reaktionsgefäß  $R$  mit dem Katalysator, passierte die 2. Wärmeleitfähigkeitszelle  $Z_2$  und verließ durch einen Strömungsmesser  $St$  die Apparatur. Das Reaktionsgefäß, mit einer bifilaren Heizwicklung aus Platin umgeben<sup>6</sup>, befand sich im Polspalt eines Elektromagneten.

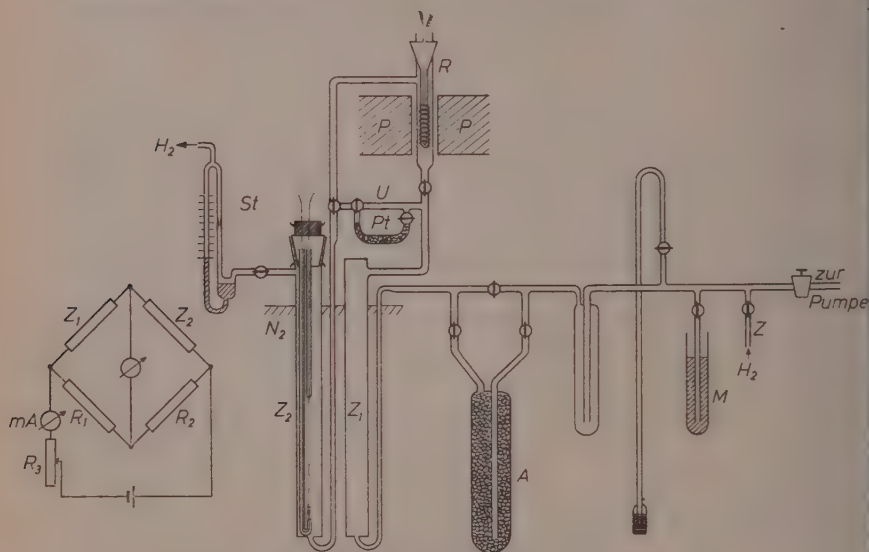


Abb. 1. Apparatur für die  $p$ -Wasserstoffumwandlung

Als Wärmeleitfähigkeitszellen wurden wiederum Durchflußzellen benutzt. Ein Kupferrohr von 30 cm Länge und 10 mm Innendurchmesser, mit einer Schliffhülse aus Messing am oberen Ende, bildete das Gehäuse der Zelle, in welches ein Glaseinsatz mit den beiden Stromzuleitungen eingepaßt war. Der 10 cm lange Platindraht von 0,01 mm Durchmesser wurde mit Hilfe einer kleinen Feder in der Zelle gespannt.

Die Platindrähte der beiden mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zellen waren als Zweige einer WHEATSTONE-Brücke angeordnet und

<sup>6</sup> W. JELLINGHAUS, Magnetische Messungen an ferromagnetischen Stoffen Berlin 1952.

wurden auf etwa 150° K aufgeheizt. Eine Reaktion, die am Katalysator stattgefunden hat, macht sich in einer gegenüber der 1. Zelle veränderten Wärmeleitfähigkeit in Zelle 2 bemerkbar. Die sich am 2. Draht einstellende Überhitzungstemperatur (der  $p$ -Wasserstoff ist die besser wärmeleitende Modifikation) zeigt den Gehalt an  $p$ - $H_2$  an und drückt sich in seinem Widerstand als Brückenast aus. Zur Eichung des Brückenstromes wurde der aus der 1. Zelle kommende  $p$ - $H_2$  über Platinasbest geleitet. Der sich einstellende Galvanometerausschlag, der einen 100%igen Umsatz anzeigte, erwies sich für alle Versuche als konstant. Dies bestätigt auch, daß für jeden Versuch an der Aktivkohle die gleiche Anreicherung an  $p$ - $H_2$  eintrat.

Als Maß für den Umsatz diente der Brückenstrom. Es wurde zunächst, wie auch bei anderen Autoren angegeben, Proportionalität zwischen  $p$ - $H_2$ -Gehalt und Skalenausschlag angenommen. Diese Annahme erwies sich als nicht richtig, die Meßergebnisse wurden verfälscht. Es ergab sich, daß eine Linearbeziehung nur bis etwa 40% des maximalen Galvanometerauschlages gilt (siehe auch <sup>8</sup>).

Da der  $p$ - $H_2$  hier strömend dargestellt wurde, mußte der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf die  $o$ - $p$ - $H_2$ -Umwandlung an der Kohle geprüft werden. Bis zu Geschwindigkeiten von 190 cm<sup>3</sup>/min (maximaler Strömungsmesserausschlag) konnte keine Änderung der Gleichgewichtseinstellung festgestellt werden: dies ist in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>7,8</sup>.

## V Versuchsergebnisse

### 1. Knallgasreaktion

An den Katalysatoren  $Ni$ ,  $Ni-Cu$  und  $Ni-Cr$  wurde zunächst die Reaktion bei konstanter Temperatur und variiertem Magnetfeld untersucht. Bei den ersten Messungen hatten die Katalysatoren die Form einer Spirale. Es lag dann sowohl longitudinale wie transversale Magnetisierung vor. Wie die Abb. 2 zeigt, bleibt der Umsatz über den gesamten Meßbereich konstant.

Da JUSTI und VIETH<sup>5</sup> ihren „äußeren Effekt“ bei Quermagnetisierung gefunden haben, war es naheliegend, auch für unsere Reaktion den Katalysator quer zu magnetisieren. Aber auch hier zeigte sich keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 3).

<sup>7</sup> A. FARKAS, Z. physik. Chem., Abt. B 10 (1930) 419.

<sup>8</sup> E. CREMER, Handbuch der Katalyse. Wien 1941, Band I, S. 337.

Das gleiche Ergebnis wurde an den Legierungen *Ni-Cu* und *Ni-Cr* bei der Spiralforn wie bei der Quermagnetisierung erhalten.

Messungen mit steigender und fallender Temperatur an der Legierung *Ni-Cu* sind in der Abb. 4 wiedergegeben. Hier wurde der

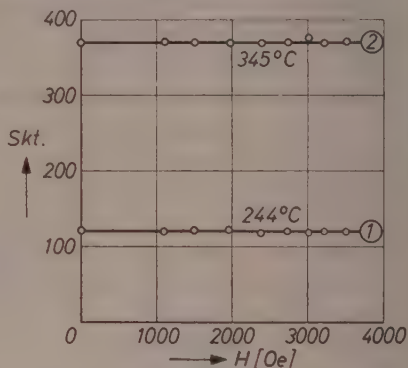
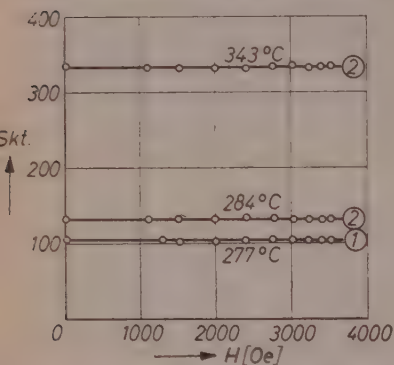


Abb. 2. Knallgasreaktion an Nickel (Katalysator als Spirale; 1 Skalenteil = 0,137% Umsatz)

Abb. 3. Knallgasreaktion an Nickel (quermagnetisiert)

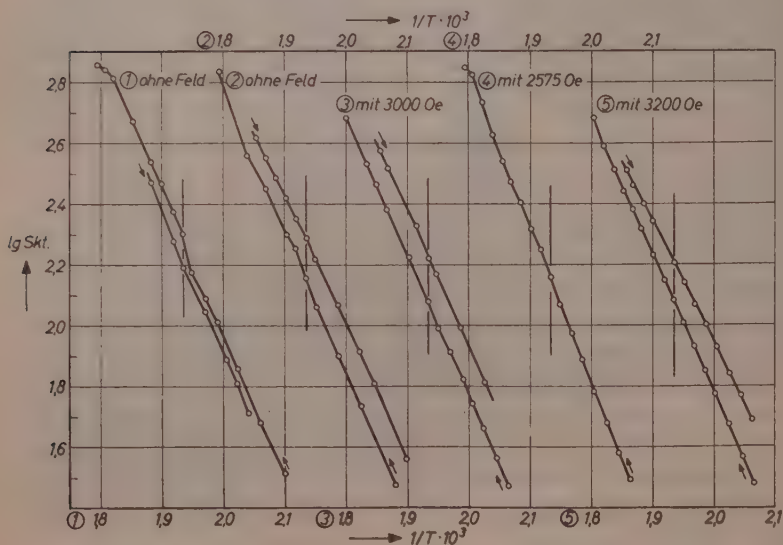


Abb. 4. Knallgasreaktion an *Ni-Cu* (Katalysator quermagnetisiert)



Logarithmus des Brückenstromes (er ist der Reaktionsgeschwindigkeit proportional) in Abhängigkeit von  $1/T$  dargestellt. Äußere Magnetfelder von 2000 bis 3200 Oe zeigten gegenüber der Reaktion ohne Feldeinfluß keine Änderung der Aktivierungsenergie. Es wurde der gleiche Kurvenverlauf erhalten, ein äußerer Effekt also nicht gefunden. Dies gilt für die Katalysatorspirale wie für die Quermagnetisierung. Analoge Ergebnisse ergaben sich bei den Versuchen an  $Ni-Cr$ .

## 2. Die $N_2O-H_2$ -Reaktion

Die Abb. 5 und 6 zeigen die  $N_2O$ -Reduktion an Nickel, die ebenso ohne Änderung des Umsatzes sowie der Aktivierungsenergie verläuft. An  $Ni-Cu$  und  $Ni-Cr$  war eine Messung nicht möglich, da der Reaktionsraum die benötigte Katalysatormenge nicht aufnehmen konnte.

## 3. $p$ -Wasserstoffumwandlung

### a) Konstante Temperatur und variiertes Magnetfeld

Die Ergebnisse an den Katalysatorspiralen  $Ni$ ,  $Ni-Cu$  und  $Ni-Cr$  sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit denen der Knallgas- und  $N_2O-H_2$ -Reaktion. Abb. 7 zeigt die Reaktion an Nickel. Um die Ergebnisse zu sichern und eine Magnetisierung durch die geringe Remanenz der Polschuhe (ca. 10 Oe) auszuschalten — bei JUSTI und VIETH<sup>5</sup>

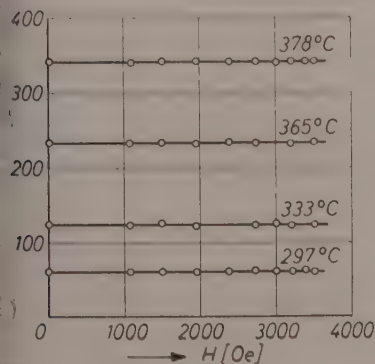


Abb. 5

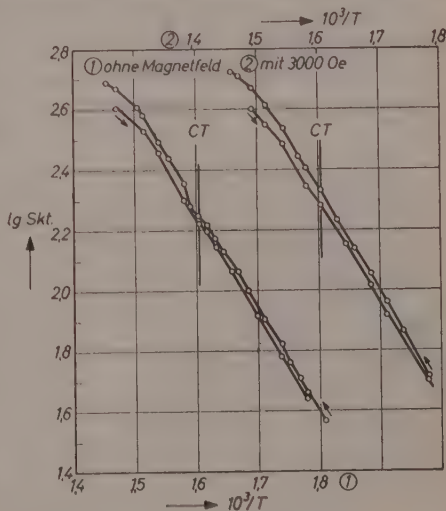


Abb. 6

Abb. 5. Reaktion  $N_2O + H_2$  an Nickel (Spirale; 1 Skalenteil = 0,163% Umsatz)

Abb. 6. Reaktion  $N_2O + H_2$  an Nickel (Spirale)



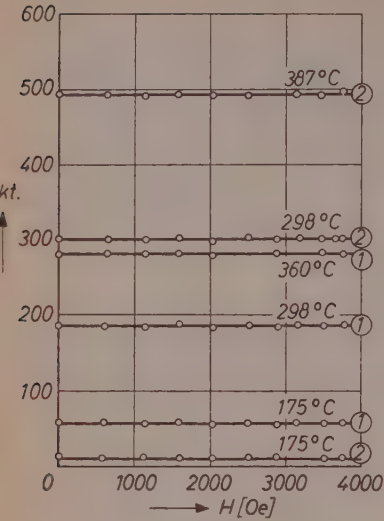


Abb. 7

Abb. 7.  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an Nickel (Spirale; 1 Skalenteil = 0,1 % Umsatz bis 40%; 70% = 655 Skalenteile; 100% = 900 Skalenteile)

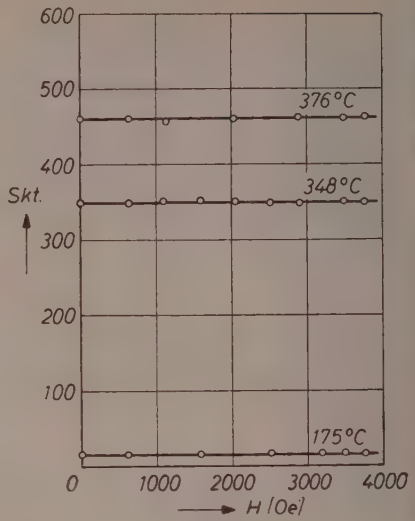


Abb. 8

Abb. 8.  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an Nickel (quermagnetisiert)

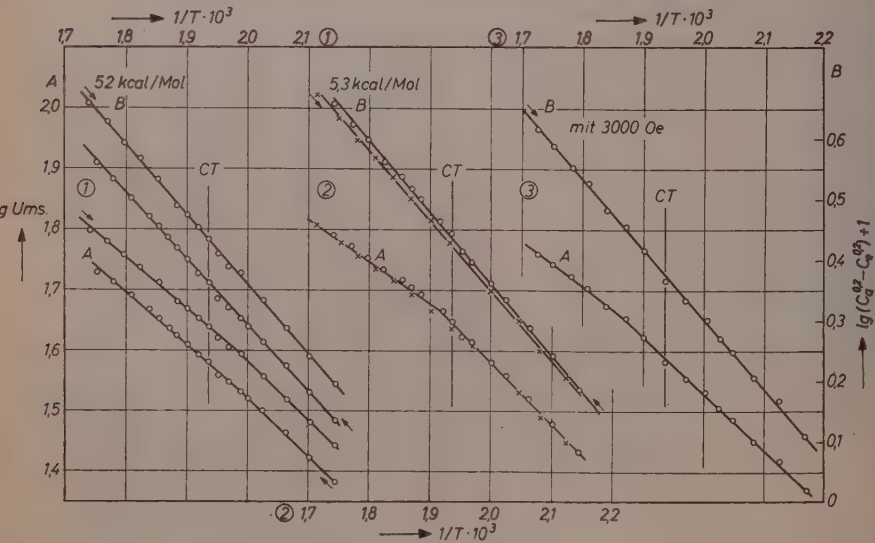


Abb. 9.  $p\text{-H}_2$ -Umwandlung an  $\text{Ni-Cu}$

steigern schon 5 Oe den Umsatz von 67,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> auf 70,6<sup>0</sup>/<sub>10</sub> — wurde jeweils vor Beginn der ersten Messungen der Magnet entfernt und nach Einstellung einer konstanten Temperatur zum Reaktionsgefäß zurückgebracht. Eine Änderung des Galvanometerauschlages konnte nicht beobachtet werden. Die Quermagnetisierung des Katalysators wurde auch an Nickel untersucht. Die Abb. 8 läßt ebenfalls eindeutig erkennen, daß äußere Magnetfelder bis zu 3750 Oe die *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung nicht beeinflussen, ein äußerer magnetokatalytischer Effekt also auch bei dieser Reaktion nicht existiert. Schwankungen im Galvanometerstrom von 1 bis 2 Sekunden während einer Meßreihe (entsprechend 0,1 bis 0,2<sup>0</sup>/<sub>10</sub> Umsatzerhöhung) dürften ihre Ursache in geringen Temperaturschwankungen im Reaktionsgefäß haben.

### b) Messung mit steigender und fallender Temperatur

An der Legierung Ni—Cu wurde zuerst ein Kurvenverlauf gefunden, der auf einen HEDVALL-Effekt II. Art hinwies. An den Abb. 9 und 10 ist zu ersehen, daß die mit A bezeichneten Kurven im paramagnetischen Gebiet einen anderen Verlauf nehmen als im ferromagnetischen. Entsprechend der VIETHSchen<sup>4</sup> Darstellungsweise wurde hier der Logarithmus des Umsatzes gegen  $1/T$  aufgetragen und

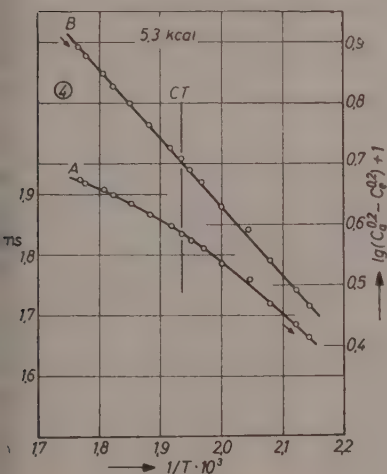


Abb. 10

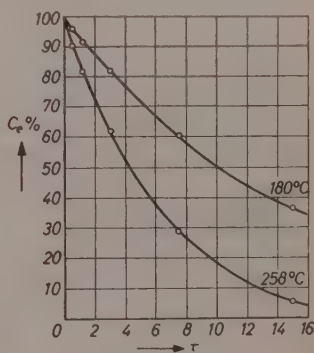


Abb. 11

Abb. 10. *p*-H<sub>2</sub>-Umwandlung an Ni—CuAbb. 11. Abhängigkeit der Überschußkonzentration an *p*-H<sub>2</sub> von der Verweilzeit

ebenfalls 0. Ordnung angenommen. Bemerkenswert an den Abbildungen ist aber, daß sich der Kurvenverlauf nicht nur im Gebiet der *Curie*-Temperatur ändert, sondern ein Abbiegen auch unterhalb sowie oberhalb dieser Temperatur zu erkennen ist. Bei Vergrößerung der Katalysatormenge verschiebt sich die Kurve nach der Richtung größerer Umsätze. Dabei ändert sich ihr allgemeiner Neigungssinn, sie verläuft flacher (Abb. 10). Es entsteht somit teilweise ein Widerspruch zu den Ergebnissen von VIETH, wo eine Änderung der Aktivierungsenergie ausschließlich im Bereich des *Curie*-Intervalles eintritt.

Wie die Abb. 9 zeigt, ist auch hier kein Einfluß des äußeren Magnetfeldes auf den Kurvenverlauf festzustellen. Ein HEDVALL-Effekt II. Art müßte im Magnetfeld – es wird hier wahre Magnetisierung erzeugt<sup>9</sup> – ganz oder wenigstens teilweise verschwinden.

Es war nun naheliegend, für die Änderung des Kurvenverlaufs eine andere Ursache als den Effekt II. Art anzunehmen. Der Verdacht, daß die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung nicht nach 0. Ordnung verläuft, konnte bestätigt werden. Die Abb. 11 läßt erkennen, daß die Überschußkonzentration nicht linear von der Verweilzeit abhängt. Die Ordnung der Reaktion muß also eine andere sein.

Mit Hilfe einer von DAMKÖHLER<sup>10</sup> für Strömungsuntersuchungen angegebenen Formel wurde die Reaktionsordnung bestimmt:

$$\frac{L}{v_a} = \int_{c_{ja}}^{c_{je}} \frac{[v_j - v(c_{ja}/c)] \cdot (-dc_j)}{[v_j - v(c_j/c)]^2 \cdot U}.$$

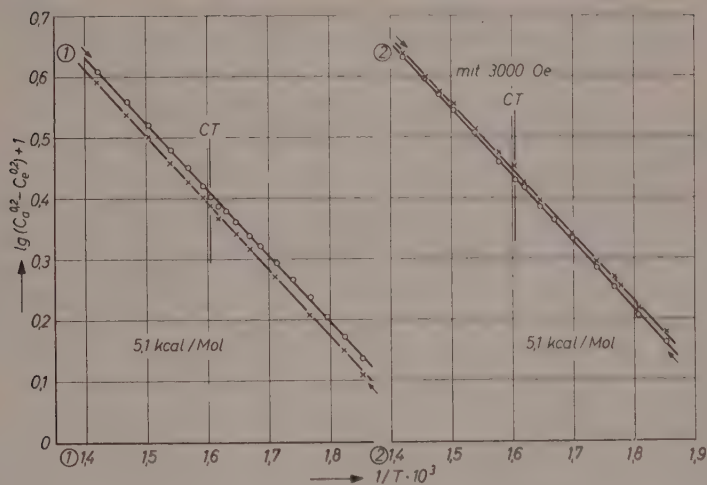
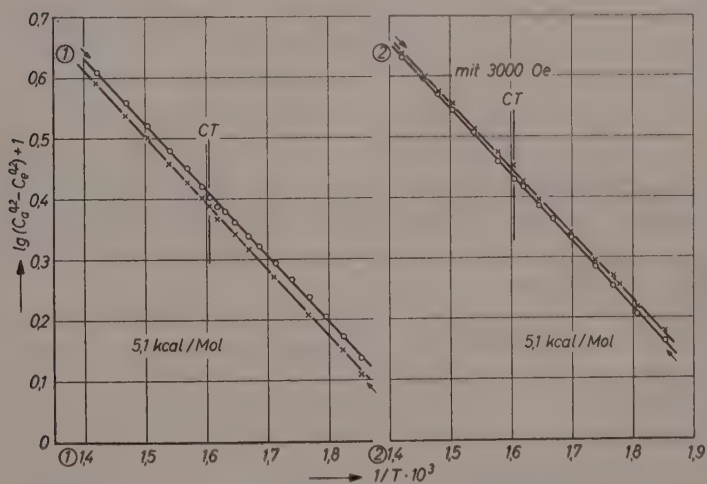
In der Gleichung bedeutet  $L$  die Länge der Reaktionszone,  $v_a$  die Einströmungsgeschwindigkeit,  $c$  die Konzentration (der Index  $a$  bezieht sich dabei auf den Anfangszustand,  $e$  auf den Endzustand und  $j$  auf die verschiedenen Teilchenarten),  $v$  die Änderung der Molzahl,  $v_j$  die stöchiometrische Umsatzzahl für die Komponente  $j$  und  $U$  die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die  $p$ - $H_2$ -Umwandlung als raumbeständige Reaktion vereinfacht sich die Gleichung. Es gilt dann:

$$\frac{L}{v} = \tau = \int_{c_a}^{c_e} \frac{-dc}{U}.$$

<sup>9</sup> W. GERLACH, Z. Ver. deutsch. Ing. **90** (1948) 377.

<sup>10</sup> G. DAMKÖHLER, Der Chemie-Ingenieur. Herausgegeben von A. EUCKEN und M. JACOB, Bd. III, 1, S. 359, Leipzig 1937.

Abb. 12.  $p$ - $H_2$ -Umwandlung an  $Ni-Cr$ Abb. 13.  $p$ - $H_2$ -Umwandlung an  $Ni$

Setzt man für die Reaktionsgeschwindigkeit  $U = kc^n$ , so folgt

$$\tau = \int_a^b \frac{-dc}{k \cdot c^n} \text{ oder integriert } \tau = \frac{1}{k(1-n)} (c_a^{1-n} - c_e^{1-n}).$$

Die Anwendung dieser Gleichung geschah auf folgende Weise: In den Klammerausdruck wurden die zu einer Meßreihe gehörenden  $c_e$ -Werte sowie  $c_a$  ( $c_e = 100 - \text{Umsatz}$ ,  $c_a = 100$ ) mit jeweils verschiedenem Exponenten eingesetzt und der Ausdruck dann logarithmisch gegen  $1/T$  aufgetragen. Bei einem Wert für  $1-n$  von 0,2 zeigt sich, daß sämtliche Meßpunkte mit großer Genauigkeit auf einer Geraden liegen. Für eine Reaktionsordnung von 0,8 werden die ursprünglichen Kurven *A* zu Geraden, die in den Abb. 9 und 10 mit *B* bezeichnet sind. Der Knick in den Kurven verschwindet, damit aber gleichzeitig ein HEDVALL-Effekt II. Art.

Der Wert von 0,8 für die Ordnung der Reaktion stimmt gut mit von FAJANS<sup>11</sup> angegebenen Werten, 0,6 bis 0,75, überein.

Die Ergebnisse an den Katalysatoren *Ni* und *Ni-Cr* wurden in den Abb. 12 und 13 auf diese Weise aufgetragen. Für alle drei Katalysatoren ergeben sich aus der Neigung der Geraden scheinbare Aktivierungsenergien von 5,1 bis 5,4 kcal/Mol. Diese Werte entsprechen ebenfalls einem von FAJANS<sup>11</sup> angegebenen Wert von 5,9 kcal/Mol.

Schwankungen von Meßpunkten im Gebiet des Curie-Intervalles deuten vielleicht auf einen HEDVALL-Effekt I. Art hin.

### Besprechung der Ergebnisse

Alle durchgeführten Messungen sowohl an den beiden chemischen Reaktionen wie an der *p*-Wasserstoffumwandlung zeigen ganz eindeutig keinen Einfluß des Magnetfeldes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, also keinen „äußeren magnetokatalytischen Effekt“. Das bedeutet aber, daß der magnetische Zustand — zunehmende Ausrichtung der WEISSschen Bezirke durch ein wachsendes äußeres Feld, Bewegungen der BLOCH-Wände<sup>12</sup>, Magnetostriktion — keine Einwirkung auf die katalytische Aktivität ausübt.

Eine Stütze für diese Ergebnisse ist die schon von SCHWAB und GOETZELER<sup>1</sup> gefundene Einflußlosigkeit eines äußeren Feldes von

<sup>11</sup> E. FAJANS, Z. physik. Chem. Abt. B 28 (1935) 239.

<sup>12</sup> F. FRÖHLICH, Ausgewählte Probleme der Theorie des Ferro- und Ferromagnetismus. Berlin 1954.

3000 Oe auf die Ameisensäuredehydrierung an Nickel. Bemerkenswert erscheint eine Stellungnahme von SELWOOD<sup>13</sup> zu dem von JUSTI und VIETH gefundenen äußeren Effekt. Die Erhöhung der  $p\text{-H}_2$ -Umwandlungsgeschwindigkeit durch ein äußeres Magnetfeld wird hier als „schwer verständlich“ bezeichnet.

In diesem Zusammenhang sei über eine interessante Beobachtung berichtet. Bei den ersten Versuchen an der  $\text{N}_2\text{O}$ -Reaktion wurden mit steigender magnetischer Feldstärke Ergebnisse erhalten, die etwa den Resultaten von JUSTI und VIETH entsprachen und im Gegensatz zur Knallgasreaktion standen. Es stellte sich aber heraus, daß eine Umsatzerhöhung nicht wirklich eintrat, sondern nur durch Ablenkung eines nicht genügend gespannten Platindrahtes unter Magnetfeldeinfluß vorgetäuscht war.

Zur Begründung des Ausbleibens eines Effektes II. Art sei auf die in den früheren Berichten<sup>1,2</sup> mitgeteilten Ergebnissen hingewiesen. Eine weitere Stütze sind Ergebnisse von POST und HAM<sup>14</sup>, welche die Diffusion von Wasserstoff in Nickel im Temperaturbereich von 150 bis 1000°C gemessen haben. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist im ganzen Bereich vollkommen normal mit Ausnahme einer deutlichen Änderung am Curie-Punkt.

Von anderer Seite wurde gelegentlich der Einwand ausgesprochen, daß die Versuchsergebnisse von SCHWAB und GOETZELER<sup>1,2</sup> über den magnetokatalytischen Effekt durch eine nur geringe Zahl von Messungen erhalten wurden und vielleicht rein zufällig sind. Um dies zu entkräften und die Ergebnisse zu sichern, wurde hier eine große Zahl von Messungen durchgeführt, die aber alle das gleiche Ergebnis lieferten; nur ein Teil davon wird in vorliegender Arbeit gezeigt.

<sup>13</sup> P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, New York 1956, S. 407.

<sup>14</sup> C. B. POST and W. R. HAM, *J. chem. Physics* 6 (1938) 598.



# Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750°C und 2000 Atm

Von

E. U. FRANCK und K. TÖDHEIDE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 7 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. 9. 59)

## Zusammenfassung

Der Druck  $p$  überkritischer Wasser-Kohlendioxyd-Mischungen wurde als Funktion von Temperatur, Gesamtkonzentration und Mischungsverhältnis zwischen 400 und 750°C gemessen. Die Gesamtkonzentration  $N$  wurde zwischen 6 und 20 Mol/l, der Molenbruch  $x$  des Wassers zwischen 0 und 1 variiert. Die Resultate werden in Form des Kompressionskoeffizienten  $z = pV/RT$  als Funktion von Druck, Temperatur und Mischungsverhältnis mitgeteilt.

Die Abweichung der Resultate von den unter Annahme der Additivität der Volumina (Amagat-Regel) errechneten ist oberhalb von 500°C nicht größer als 5%. Mit der sogenannten pseudokritischen Methode von KAY lassen sich die  $z$ -Werte der Mischungen mit nicht mehr als 3% Abweichung darstellen. Die Bildung von  $H_2CO_3$  im überkritischen Bereich wird diskutiert. Dissoziation in Ionen wurde nicht beobachtet.

## I. Einleitung

Über die  $p$ - $V$ - $T$ -Beziehungen binärer Gasmischungen bei überkritischen Temperaturen und hohen Drucken sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden, doch sind nur wenige mit Wasserdampf als Mischungspartner darunter. Hochverdichteter, überkritischer Wasserdampf weist jedoch besonders interessante Eigenschaften als Lösungsmittel auf. Verschiedene Salze und auch  $HCl$  dissoziieren darin zu Ionen<sup>1</sup>. Zahlreiche Feststoffe, wie z.B. Quarz, lassen sich in erheblicher Menge darin lösen<sup>2,3</sup>. Mes-

<sup>1</sup> E. U. FRANCK, Z. physik. Chem. Neue Folge 6 (1956) 345; 8 (1956) 92, 107, 192.

<sup>2</sup> K. JASMUND, Heidelberger Beitr. Mineralog. Petrogr. 3 (1952) 380; J. Geology 66 (1958) 595.

<sup>3</sup> G. W. MOREY and J. M. HESSELGESSER, Amer. Soc. Mech. Engrs. Trans. 73 (1951) 865.

sungen der thermischen Eigenschaften von Mischungen von überkritischem Wasserdampf mit einem zweiten Partner über den gesamten Mischungsbereich bei hohen Temperaturen und hohen Drucken wurden bisher nicht bekannt.

Als Mischungspartner für eine solche Untersuchung mit Wasserdampf war Kohlendioxid besonders geeignet. Für reines Kohlendioxid und reines Wasser sind kürzlich die  $p$ - $V$ - $T$ -Daten von KENNEDY<sup>4</sup> bzw. HOLSER und KENNEDY<sup>5</sup> jeweils bis 1000°C und 1400 Bar bestimmt worden. Das Verhalten des Systems  $H_2O$ - $CO_2$  könnte typisch für Kombinationen aus einer stark polaren und einer unpolaren Komponente bei hohen Temperaturen und Dichten sein. Unter Normalbedingungen zeigen die beiden Stoffe eine beschränkte Fähigkeit zur Verbindungsbildung. Schließlich spielen  $H_2O$ - $CO_2$ -Mischungen eine gewisse Rolle in Mineraleinschlüssen, die als geologische Thermometer verwendet werden<sup>6</sup>.

## II. Die Apparatur

Für die Messungen wurde ein zylinderförmiger Autoklav (Abb. 1) mit ca. 80 cm<sup>3</sup> Inhalt und 66 mm Außendurchmesser aus einer hochwarmfesten Co-Cr-Legierung\* gebaut. Der Autoklav wurde durch einen Stopfen mit konischem Gewinde, das auch nach hohen Belastungen bei hohen Temperaturen noch gut zu lösen war, verschlossen. Die Dichtung arbeitete nach dem Prinzip der ununterstützten Fläche von BRIDGMAN<sup>7</sup> mit Kupfer als Dichtungsmaterial.

Die Wandstärke des Autoklaven wurde unter Berücksichtigung der Fließgeschwindigkeit bei hoher Temperatur nach einer Formel von VORHEES, SLIEPCEVICH und FREEMAN<sup>8</sup> für eine Lebensdauer von 1000 Stunden unter Maximalbedingungen (750°C, 2000 Atm) berechnet. Es erwies sich als zweckmäßig, Innen- und Außenradius im

\* Hersteller: Deutsche Edelstahlwerke; Sorte: ATS 116.

<sup>4</sup> G. C. KENNEDY, Amer. J. Sci. **252** (1954) 225.

<sup>5</sup> W. T. HOLSER and G. C. KENNEDY, Amer. J. Sci. **256** (1958) 744; **257** (1959) 71.

<sup>6</sup> C. W. CORRENS, Geol. Rdsch. **42** (1953) 19 und E. INGERSON, Econ. Geol. **50** (1955) 341.

<sup>7</sup> P. W. BRIDGMAN, „The Physics of High Pressure“, G. Bell & Sons, London 1952.

<sup>8</sup> H. R. VORHEES, C. M. SLIEPCEVICH and I. W. FREEMAN, Ind. Engng. Chem. **48** (1956) 872.

Verhältnis 1 : 3 zu wählen. Der Druck wurde mit einem Satz von BOURDON-Manometern der Güteklassen 0,6 und 1 gemessen. Diese Instrumente wurden mehrfach mit Manometern verglichen, die von der PTB geeicht worden waren. Zwischen dem Autoklaven und den

Manometern, die mit reinem Wasser gefüllt waren, verhinderte ein Ventil, das nur zur Zeit einer Druckablesung geöffnet wurde, einen dauernden Stoffaustausch. Bei geöffnetem Ventil wurde eine Konvektion durch eine zwischengeschaltete ca. 80 cm lange Kapillare mit sehr geringem Innenradius unterdrückt.

Der Autoklav wurde mit einem elektrischen Ofen mit zwei getrennten Heizwicklungen beheizt, dessen Temperatur mit einem Fallbügelregler eingestellt werden konnte. Die Temperatur wurde mit fünf geeichten *Pt—PtRh*-Thermoelementen gemessen, die in 25 mm tiefen Bohrungen in der Autoklavenwand untergebracht waren (vgl. Abb. 1). Die Thermospannung der Elemente wurde durch Kompensation gemessen. Zur Bestimmung der absoluten Temperatur diente das mittlere Thermoelement (Hauptelement). Die Spannungsdifferenzen der übrigen Elemente gegen das Hauptelement zeigten etwa vorhandene Temperaturgradienten längs des Autoklaven an, die dann durch Regulieren der beiden Heizströme beseitigt wurden.

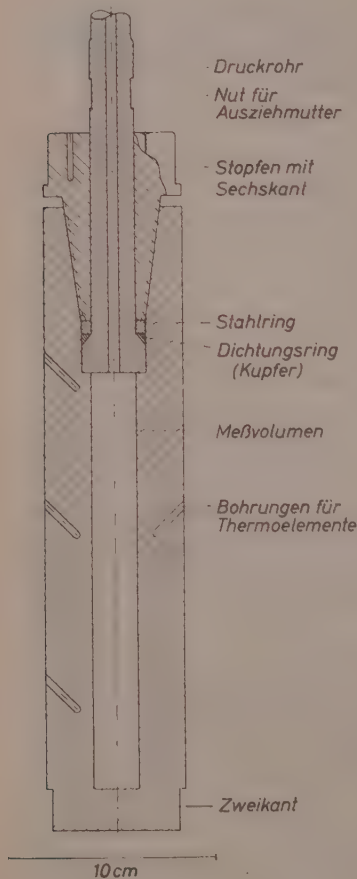


Abb. 1. Schnitt durch den Autoklaven

### III. Verwendete Substanzen und Meßverfahren

Zu allen Messungen wurde bidestilliertes Wasser verwendet, dessen Leitfähigkeit  $\kappa < 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  war.

Die Analyse des verwendeten, gereinigten Kohlendioxyds\* lautete auf 99,7 bis 99,8%  $\text{CO}_2$ . Das Restgas enthielt 15 Vol.-%  $\text{O}_2$ , 1 Vol.-%  $\text{CO}$  und 84 Vol.-%  $\text{N}_2$ . Der Wassergehalt betrug 0,2 mg pro Liter.

Das Volumen des Autoklaven wurde berechnet und außerdem durch Differenzwägung mit und ohne Quecksilberfüllung bestimmt. Es ergab sich ein Mittelwert von  $(76,90 \pm 0,05) \text{ cm}^3$ . Das Volumen der Zuleitungen wurde durch Füllen mit Wasser zu  $(5,7 \pm 0,1) \text{ cm}^3$  bestimmt. Ein Teil dieses Volumens ragte in die geheizte Zone hinein und war deshalb dem Autoklavenvolumen zuzurechnen, während der Rest als unbeheiztes „Totvolumen“ eine Korrektur der Meßergebnisse erforderlich machte (siehe unten).

Mit einer Volumverteilung von  $(79,1 \pm 0,25) \text{ cm}^3$  für den Autoklaven und  $(3,5 \pm 0,2) \text{ cm}^3$  für das Totvolumen ließen sich bei je drei Eichmessungen mit reinem Wasser und reinem Kohlendioxyd die von KENNEDY<sup>4</sup> und HOLSER und KENNEDY<sup>5</sup> gemessenen Drucke der reinen Komponenten mit einem Fehler von 1% reproduzieren. Der Temperaturverlauf längs der Verbindung vom Autoklaven zu den Manometern (Druckrohr in Abb. 1) ließ diese Volumenabgrenzung sinnvoll erscheinen.

In den evakuierten Autoklaven wurde erst das Wasser, dann das Kohlendioxyd, beide flüssig, aus kleinen, leichten Stahlflaschen eingefüllt. Nach der Einfüllung wurden die Zuleitungen durch Erwärmen bei gleichzeitiger Kühlung der Stahlflaschen entleert. Die eingefüllten Mengen wurden durch Differenzwägung der Stahlflaschen bestimmt. Dabei betrug die Unsicherheit bei Wasser 20 mg, bei Kohlendioxyd 30 mg.

Dann wurde der Autoklav im elektrischen Ofen mit einer Geschwindigkeit von 150°C pro Stunde aufgeheizt. Bei 200°C beginnend wurde die Temperatur in Intervallen von 50°C durch den Fallbügelregler eingestellt. An diesen Punkten wurde der Druck gemessen, nachdem durch Öffnen des Ventils zwischen Autoklav und Manometern ein Druckausgleich zwischen beiden ermöglicht worden war. Der im Autoklaven zu erwartende Druck, der wegen seines monotonen Verlaufs als Funktion der Temperatur aus den vorher gemessenen Punkten für den jeweils nächsten Punkt auf ca. 10 kg/cm<sup>2</sup> genau geschätzt werden konnte, wurde vorher mit Hilfe einer Spindelpresse im Manometerzweig eingestellt. Wegen der geringen Kompressibilität

\* Den Farbwerken Hoechst, Werk Naphthol-Chemie, Offenbach, danken wir für das Kohlendioxyd und seine Analyse.

des kalten Wassers im Manometerzweig gingen nur sehr geringe Stoffmengen in der einen oder anderen Richtung beim Druckausgleich über. Nach der Messung wurde das Ventil wieder geschlossen.

Auf diese Weise wurde bis  $750^{\circ}\text{C}$  oder 2000 Bar gemessen, dann abgekühlt. Auf der Abkühlungskurve wurden die Drucke bei den gleichen Temperaturen abermals gemessen.

Es wurden je drei Eichmeßreihen mit reinem Wasser und reinem Kohlendioxyd und 31 Meßreihen mit verschiedenen Mischungen der

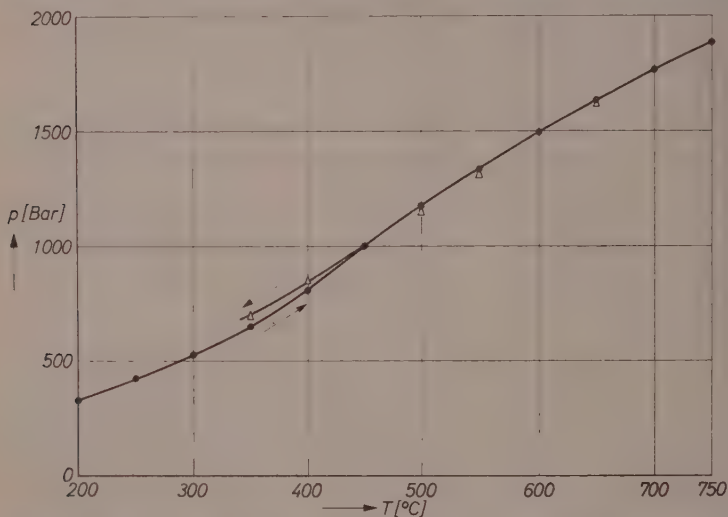


Abb. 2. Manometer-Ablesungen  $p$  bei steigender ( $\bullet$ ) und fallender ( $\Delta$ ) Temperatur  $T$  für ein  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch mit einer Gesamtkonzentration  $N$  von ungefähr 19 Mol/l und einem Molenbruch  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  des Wassers von etwa 0,6

beiden Komponenten ausgeführt. Die Gesamtkonzentration wurde dabei zwischen 6 und 20 Mol pro Liter, der Molenbruch zwischen 0 und 1 verändert.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde durch folgende Beobachtungen überprüft:

1. Die bei steigender und fallender Temperatur gemessenen Drucke stimmten oberhalb von  $450^{\circ}\text{C}$  innerhalb der Fehlergrenze der Manometer allein überein. Von  $450^{\circ}\text{C}$  abwärts lagen die auf der Abkühlungskurve gemessenen Drucke bis zu  $50\text{ kg/cm}^2$  höher. Abb. 2 zeigt eine solche Meßreihe. Unterhalb von  $400^{\circ}\text{C}$  wurde ein ähnlicher Effekt



auch von CHITAROV und MALININ<sup>9</sup>, die den Druck wasserreicher Wasser- Kohlendioxid-Mischungen bis zu 500 °C und 600 kg/cm<sup>2</sup> gemessen haben, gefunden und durch die Annahme gedeutet, daß beim Aufheizen eine an Kohlendioxid übersättigte Lösung vorläge. Die Autoren führten die Gleichgewichtseinstellung durch Schütteln ihres Autoklaven herbei. Das Auftreten dieses Effektes oberhalb von 400 °C führte zu der Vermutung, daß sich das Zweiphasengebiet an manchen Stellen des Zustandsbereichs noch über die kritische Temperatur des Wassers hinaus erstreckt. STUCKEY<sup>10</sup> und andere fanden am System  $\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O}$  ein ähnliches Verhalten.

2. Die Temperatur wurde mehrfach über einige Stunden konstant gehalten. Dabei änderte sich der Druck nicht.

3. Mit derselben Füllung wurde mehrfach aufgeheizt und abgekühlt. Die gemessenen Drucke stimmten innerhalb der Fehlergrenze der Manometer allein überein.

4. Verschiedene Meßreihen mit fast gleichen Füllungen lieferten gleiche Druckwerte bei gleichen Temperaturen.

#### IV. Meßergebnisse

Die Druckwerte der einzelnen Meßreihen (Abb. 2) wurden zunächst nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ausgeglichen. Dabei betrug die mittlere Abweichung aller gemessenen Drucke von den erhaltenen ausgeglichenen Kurven 0,39%.

Die aus den eingefüllten Mengen und dem Autoklavenvolumen berechneten Konzentrationen mußten wegen der Ausdehnung des Autoklaven durch Temperatur- und Druckerhöhung und wegen der Füllung des Totvolumens (siehe oben) korrigiert werden.

Etwa 240 erhaltene Meßpunkte erlauben zusammen mit den  $p$ - $V$ - $T$ -Daten der reinen Komponenten, Schnitte durch das  $p$ - $T$ - $N$ - $x$ -Diagramm des Systems Wasser- Kohlendioxid im gemessenen Bereich zu zeichnen.

Zunächst wurde für die Temperaturen 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 °C der Druck als Funktion der Gesamtkonzentration  $N$  (Mol/l) mit dem Molenbruch  $x$  des Wassers als Parameter dargestellt. Abb. 3 zeigt eine solche Kurvenschar bei 500 °C. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den Meßpunkten.

<sup>9</sup> N. I. CHITAROV and S. D. MALININ, *Geochimia* 3 (1956) 18.

<sup>10</sup> I. E. STUCKEY, *Critical Phenomena in Binary Solutions. The System  $\text{SO}_3\text{--H}_2\text{O}$* , Doc. Diss. Univ. of Oklahoma 1957.



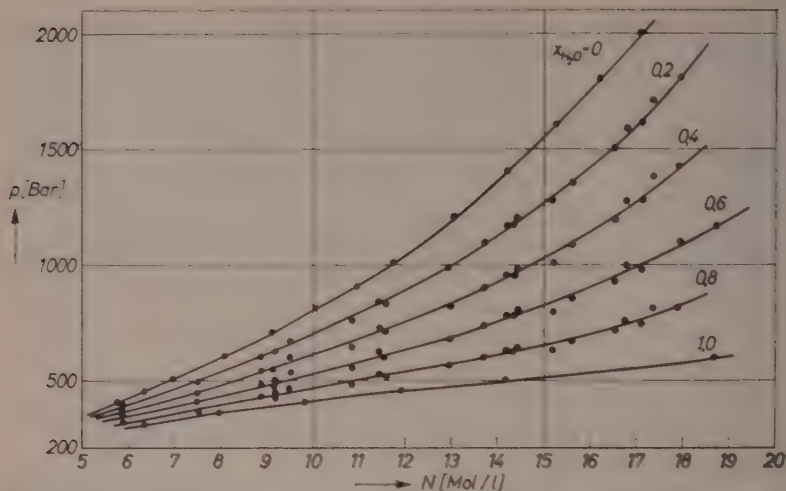


Abb. 3. Druck  $p$  von  $CO_2$ - $H_2O$ -Gemischen als Funktion der Gesamtkonzentration  $N$  (Mol/l) bei  $500^\circ C$ .  $x_{H_2O}$  = Molenbruch des Wassers. Die eingezeichneten Punkte entsprechen den Meßpunkten

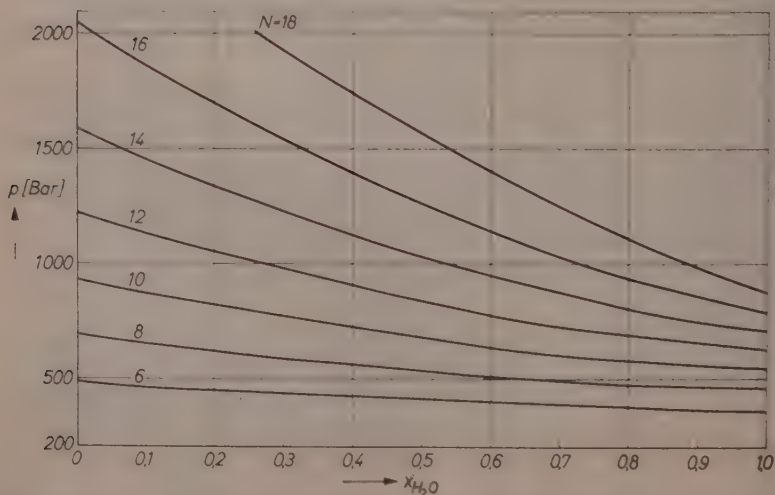


Abb. 4. Druck  $p$  von  $CO_2$ - $H_2O$ -Gemischen als Funktion des Molenbruchs  $x_{H_2O}$  des Wassers bei  $600^\circ C$ .  $N$  = Gesamtkonzentration (Mol/l)

Abb.4 zeigt den Druck als Funktion des Molenbruchs mit der Gesamtkonzentration als Parameter bei 600°C. Abb.5 zeigt den Kompressionskoeffizienten  $z = pV/RT$  bei 600°C. Der  $z$ -Wert des Wassers liegt im ganzen dargestellten Druckbereich unter, der des Kohlendioxyds über dem Idealwert  $z = 1$ , während die  $z$ -Werte der Mischungen dazwischen liegen.

Tabelle 1. Kompressionskoeffizienten  $z = \frac{pV}{RT}$  von  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen

Molenbruch des Wassers:  $x = 0,2$

$p_{\text{Bar}}$	$T^\circ\text{C}$							
	400	450	500	550	600	650	700	750
300								
400	0,941	0,993	1,02					
500	0,982	1,01	1,03	1,04	1,04	1,04		
600	1,02	1,03	1,05	1,07	1,07	1,06	1,06	1,06
700	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10	1,10	1,09	1,08
800	1,10	1,10	1,12	1,13	1,14	1,13	1,12	1,11
900	1,14	1,15	1,16	1,16	1,16	1,16	1,15	1,14
1000	1,19	1,19	1,20	1,20	1,20	1,20	1,18	1,17
1200	1,29	1,29	1,29	1,28	1,27	1,26	1,25	1,24
1400	1,40	1,39	1,38	1,36	1,34	1,33	1,32	1,31
1600	1,51	1,49	1,48	1,45	1,42	1,40	1,39	1,37
1800	1,61	1,59	1,57	1,54	1,50	1,48	1,46	1,44
2000		1,66	1,67	1,63	1,58	1,55	1,52	1,50

Molenbruch des Wassers:  $x = 0,4$

$p_{\text{Bar}}$	$T^\circ\text{C}$							
	400	450	500	550	600	650	700	750
300								
400	0,866	0,899	0,929	0,958				
500	0,851	0,899	0,915	0,955	0,964	0,980	0,989	0,980
600	0,868	0,903	0,934	0,967	0,984	0,990	0,995	1,00
700	0,890	0,920	0,960	0,988	1,01	1,01	1,01	1,00
800	0,922	0,954	0,980	1,01	1,03	1,03	1,03	1,03
900	0,972	0,995	1,01	1,03	1,05	1,05	1,05	1,05
1000	1,02	1,04	1,05	1,06	1,08	1,08	1,08	1,08
1200	1,13	1,13	1,14	1,13	1,14	1,14	1,14	1,12
1400	1,22	1,22	1,22	1,22	1,21	1,20	1,19	1,18
1600		1,30	1,32	1,30	1,28	1,27	1,26	1,23
1800			1,41	1,38	1,35	1,33	1,32	1,29
2000				1,46	1,41	1,40	1,37	1,34

Tabelle 1 (Fortsetzung)  
Molenbruch des Wassers:  $x = 0,6$

$p_{\text{Bar}}$	$T^{\circ}\text{C}$							
	400	450	500	550	600	650	700	750
300	0,755							
400	0,694	0,778	0,841	0,879				
500	0,679	0,753	0,815	0,864	0,878	0,908	0,923	0,933
600	0,692	0,762	0,815	0,855	0,875	0,898	0,916	0,935
700	0,725	0,784	0,822	0,856	0,881	0,912	0,921	0,935
800	0,758	0,816	0,844	0,866	0,896	0,923	0,937	0,950
900	0,794	0,850	0,878	0,892	0,915	0,942	0,951	0,967
1000		0,885	0,915	0,925	0,944	0,969	0,973	0,984
1200			0,988	0,999	1,01	1,01	1,02	1,02
1400				1,08	1,07	1,07	1,07	1,07
1600				1,16	1,13	1,13	1,12	1,11
1800						1,19	1,18	1,16
2000							1,23	1,20

Molenbruch des Wassers:  $x = 0,8$

$p_{\text{Bar}}$	$T^{\circ}\text{C}$							
	400	450	500	550	600	650	700	750
300	0,596	0,723						
400	0,511	0,630	0,728	0,801	0,854			
500	0,483	0,594	0,692	0,765	0,815	0,852	0,883	0,911
600		0,597	0,667	0,737	0,795	0,840	0,872	0,899
700		0,619	0,677	0,733	0,791	0,837	0,870	0,890
800		0,641	0,703	0,742	0,799	0,837	0,867	0,892
900			0,733	0,764	0,803	0,838	0,872	0,897
1000				0,794	0,825	0,849	0,880	0,905
1200					0,873	0,878	0,904	0,913
1400						0,919	0,953	0,946
1600							0,996	0,993
1800								
2000								

Die Tab. 1 liefert die gemessenen  $z$ -Werte als Funktion von Druck, Temperatur und Molenbruch.

Der Fehler der angegebenen  $z$ -Werte als Funktion aller übrigen Variablen beträgt für Konzentrationen über 10 Mol/l weniger als 2,5% (1% von der Druckmessung, 0,2% von der Temperaturmessung und bis zu 1,3% von der Unsicherheit bei der Bestimmung der Konzentration und des Mischungsverhältnisses, die sich zusammensetzt aus den Fehlern bei der Einwaage, der Bestimmung des Autoklaven-

volumens und der Füllung des Totvolumens). Bei kleineren Konzentrationen und wegen der oben beschriebenen Hysterese der Drucke auch bei 400°C kann der Fehler etwas größer werden.

Die erhaltenen Ergebnisse können mit denen von CHITAROV und MALININ<sup>9</sup> nicht unmittelbar verglichen werden, da die ausgemessenen Zustandsgebiete sich nicht überschneiden. Aus dem von diesen

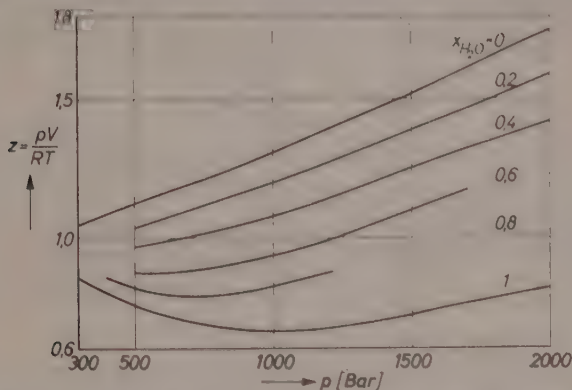


Abb. 5. Kompressionskoeffizient  $z = pV/RT$  von  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen als Funktion des Druckes  $p$  bei 600°C.  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  = Molenbruch des Wassers

Autoren untersuchten Zustandsgebiet extrapolierte Drucke liegen bis zu 80% höher als die hier gemessenen Drucke wasserreicher Mischungen mit geringer Konzentration bei niedrigen Temperaturen am Rande des hier ausgemessenen Zustandsgebietes.

## V. Diskussion

Für Wasser-Kohlendioxid-Mischungen wurden zweite Virialkoeffizienten unter der Annahme der Gültigkeit des LENNARD-JONES-Potentials und des STOCKMAYER-Potentials für die Wechselwirkung zwischen den  $\text{CO}_2$ - bzw.  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln berechnet<sup>11</sup>. Diese Rechnung führte LILEY<sup>12</sup> aus und fand, daß die gemessenen  $z$ -Werte oberhalb von 600°C und bei Drucken unterhalb 500 Bar durch einen Virialansatz mit den berechneten zweiten Virialkoeffizienten befriedigend

<sup>11</sup> L. O. HIRSCHFELDER, CH. F. CURTISS and R. B. BIRD, „Molecular Theory of Gases and Liquids“, John Wiley & Sons 1954.

<sup>12</sup> P. E. LILEY, The Thermodynamic Properties of Steam-Carbon dioxide Mixtures at High Temp. and Pressures. Ph. D. thesis (Dept. of Chem. Eng. and Appl. Chem., Imp. Coll. of Sci. and Techn., London, 1956).

wiedergegeben werden. Bei tieferen Temperaturen und höheren Dichten gelingt die Darstellung der Meßwerte mit Hilfe einfacher, bekannter Modellfunktionen der intermolekularen Wechselwirkung nicht mehr. Dort kann nur geprüft werden, ob die bekannten Vorschriften zur Ermittlung der  $p$ - $T$ - $N$ - $x$ -Daten binärer Gasmischungen aus den Daten der reinen Komponenten auch für Wasser-Kohlendioxid-Mischungen bei hohen Dichten geeignet sind.

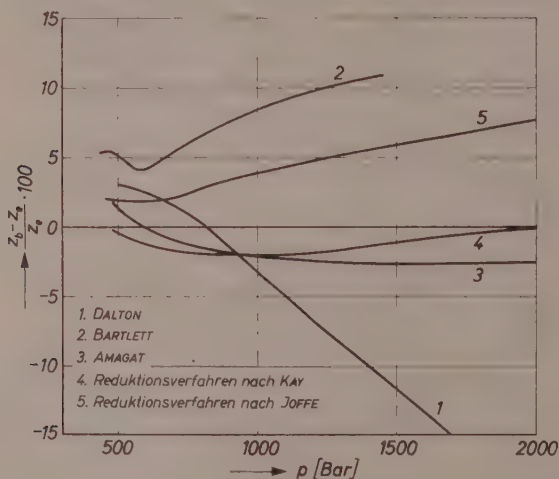


Abb. 6. Brauchbarkeit von Vorschriften zur Berechnung thermischer Eigenschaften binärer Mischungen für ein  $\text{CO}_2$   $\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch bei  $600^\circ\text{C}$  und für einen Molenbruch  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  des Wassers von 0,4.  $z_b$  — berechneter  $z$ -Wert;  $z_g$  — gemessener  $z$ -Wert

Die DALTON-Regel, die die Additivität der Drucke der in der Mischung enthaltenen reinen Komponenten bei der Temperatur der Mischung fordert, erwies sich erwartungsgemäß im vorliegenden Fall als unbrauchbar. Die mit ihr berechneten  $z$ -Werte sind viel zu klein (Abb. 6). Zwei Erweiterungen der DALTON-Regel, die Regel von BARTLETT<sup>13</sup> und die von KRITSCHESKY und KASARNOWSKY<sup>14,15</sup>, lieferten keine wesentlich besseren Ergebnisse.

<sup>13</sup> E. P. BARTLETT, H. L. CUPPLES and T. H. TREMEARNE, J. Amer. chem. Soc. **50** (1928) 1275.

<sup>14</sup> I. R. KRITSCHESKY, Acta physicochim. USSR **8** (1938) 641.

<sup>15</sup> I. R. KRITSCHESKY und Y. S. KASARNOWSKY, Acta physicochim. USSR **10** (1939) 217.

Die Regel von AMAGAT, die die Additivität der Volumina der reinen Komponenten bei der Temperatur und dem Druck der Mischung fordert, lieferte  $z$ -Werte, die nur um ca. 5% zu klein sind. Die betrachteten Mischungen verhalten sich demnach idealen Lösungen verhältnismäßig ähnlich.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der  $z$ -Werte der Mischungen bietet die sogenannte pseudokritische Methode. Nach KAY<sup>16</sup> bildet man für die Mischung pseudokritische Daten:

$$p_c' = x_{H_2O} p_{c_{H_2O}} + x_{CO_2} p_{c_{CO_2}} \quad (1)$$

$$T_c' = x_{H_2O} T_{c_{H_2O}} + x_{CO_2} T_{c_{CO_2}} \quad (2)$$

Hierin ist  $x$  der Molenbruch,  $p_c$  der kritische Druck und  $T_c$  die absolute kritische Temperatur der jeweiligen reinen Komponente. Die pseudokritischen Daten stimmen im allgemeinen nicht mit den wahren kritischen Daten der Mischung überein. Mit ihnen werden Druck und Temperatur reduziert:

$$p_r' = \frac{p}{p_c'}; \quad T_r' = \frac{T}{T_c'} \quad (3)$$

Für diese reduzierten Drucke und Temperaturen wurden aus Tabellen von NELSON und OBERT<sup>17</sup>, die auf dem Theorem der übereinstimmenden Zustände beruhen,  $z$ -Werte entnommen. Diese  $z$ -Werte wichen von den experimentell gefundenen nicht mehr als 3% ab.

Eine weitere Methode zur Bildung der pseudokritischen Daten stammt von JOFFE<sup>18</sup>. Dieses Verfahren lieferte schlechtere Ergebnisse als das von KAY.

Abb. 6 gibt einen Überblick über die Brauchbarkeit der verschiedenen Vorschriften bei 600°C für einen Molenbruch des Wassers  $x = 0,4$ .

## VI. Bildung von Kohlensäure

Bei 0°C und einem  $CO_2$ -Druck von 1 Atm sind im Gleichgewicht etwa 0,08 Mol Kohlendioxid in einem Liter flüssigen Wassers gelöst<sup>19</sup>. Davon liegt etwa 0,1% als Kohlensäure,  $H_2CO_3$ , vor<sup>20</sup>. ROUGHTON<sup>20,21</sup>

<sup>16</sup> W. B. KAY, Ind. Engng. Chem. **28** (1936) 1014.

<sup>17</sup> L. C. NELSON and E. F. OBERT, Mechan. Engng. **76** (1954) 280.

<sup>18</sup> J. JOFFE, Ind. Engng. Chem. **39** (1947) 837; **40** (1948) 1738.

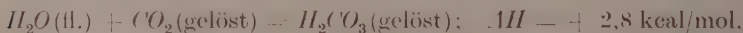
<sup>19</sup> W. S. DODDS, L. F. STUTZMAN and B. I. SOLLAMI, Chem. Eng. Data Ser. Vol. 1, No. 1, 92, (1956).

<sup>20</sup> F. J. W. ROUGHTON, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2 (1941) 2930.

<sup>21</sup> B. R. W. PINSENT and F. J. W. ROUGHTON, Trans. Faraday Soc. **47** (1951) 263.



bestimmte durch kinetische Messungen die Reaktionsenthalpie der bei 0°C endothermen Bildungsreaktion:



Nach ROUGHTON sinkt  $\Delta H$  bis 37°C schon auf etwa 0,5 kcal/mol ab. Man kann daher vermuten, daß oberhalb 400°C trotz hoher Drucke  $H_2CO_3$  oder ähnliche, definierte Hydrate des Kohlendioxyds nicht in größerem Umfang gebildet werden.

Um dieses zu prüfen, muß man versuchen, die in dem gemessenen Verlauf  $p = f(x)_{T,N}$  zum Ausdruck kommende intermolekulare Wechselwirkung in einem „nichtchemischen“ und einen „chemischen“ Anteil zu spalten. Das ist ohne eine gewisse Willkür nicht möglich. Ein Weg ist der folgende.

Es wurde zunächst versucht, den Druck  $p = f(V, T)$  für die beiden reinen Stoffe etwa zwischen 1000 und 2000 Bar und 500 bis 700°C durch eine einfache Zustandsgleichung wiederzugeben. Die in anderen Fällen bewährte REDLICH-KWONG-Gleichung<sup>22</sup> war in diesem Bereich für reines Wasser ungeeignet. Das  $p$ - $V$ - $T$ -Verhalten von reinem Wasser und reinem Kohlendioxyd ließ sich im genannten Bereich jedoch durch die VAN DER WAALS-Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4)$$

nach Anpassung der Konstanten  $a$  und  $b$  mit nicht mehr als 1% Abweichung wiedergeben. Anschließend wurden nach bekannten Regeln (siehe auch<sup>11</sup>) die Konstanten für die Mischungen berechnet:

$$a_M = x_{H_2O}^2 a_{H_2O} + x_{CO_2}^2 a_{CO_2} + 2 x_{H_2O} x_{CO_2} \sqrt{a_{H_2O} a_{CO_2}} \quad (5)$$

$$b_M = x_{H_2O}^2 b_{H_2O} + x_{CO_2}^2 b_{CO_2} + 2 x_{H_2O} x_{CO_2} \left( \frac{\sqrt[3]{b_{H_2O}} + \sqrt[3]{b_{CO_2}}}{2} \right)^3 \quad (6)$$

Diese Regeln haben sich in Fällen bewährt, in denen die vermischten Molekeln einfach gebaut, unpolar oder schwach polar waren und keine chemischen Verbindungen miteinander bildeten.

Abb. 7 zeigt für 600°C und 16 Mol/l Gesamtkonzentration den mit diesen Konstanten berechneten Druckverlauf „1“ und die entsprechende gemessene Kurve „2“. Die berechneten Drucke liegen nur wenig höher als die gemessenen. Zweifellos ist diese Berechnung der

<sup>22</sup> O. REDLICH and J. N. S. KWONG, Chem. Reviews 44 (1949) 233.

VAN DER WAALS-Konstanten der Mischung in Anbetracht des hohen Dipolmoments der Wassermolekeln (1,83 DEBYE) verhältnismäßig willkürlich. Nimmt man trotzdem an, daß durch die Berechnung der Kurve „1“ alle nichtchemischen Wechselwirkungen zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  berücksichtigt wurden, könnte man die Druckdifferenz zwischen den Kurven „1“ und „2“ einer teilweisen Verbindungsbildung zuschreiben. Nimmt man ferner an, daß diese Verbindung allein  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ist, ergibt sich, daß bei 600 °C, 16 Mol/l und  $x = 0,5$  höchstens etwa 10% Kohlensäure, wahrscheinlich aber wesentlich weniger, in der Mischung vorhanden sein können.

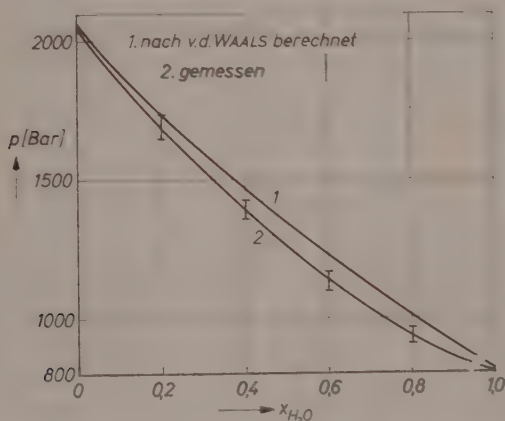


Abb. 7. Druck  $p$  von  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen bei 600 °C und einer Gesamtkonzentration  $N$  von 16 Mol/l als Funktion des Molenbruchs  $x_{\text{H}_2\text{O}}$  des Wassers. Kurve „1“ nach VAN DER WAALS berechnet. Kurve „2“ ist eine Meßkurve mit Fehlergrenzen

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit zeigten, daß — anders als in überkritischen  $\text{HCl}$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen<sup>1</sup> — in  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen oberhalb 400 °C keine Ionen gebildet werden.

Herrn Prof. Dr. W. Jost möchten wir für die Förderung dieser Arbeit danken. Zu Dank verpflichtet sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für ihre Sachbeihilfen, sowie den Deutschen Edelstahlwerken für wertvollen Rat und für ihre hochwarmfesten Speziallegierungen. Herrn H. W. BLODAU danken wir für die sorgfältige Anfertigung der Apparatur.

# Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

## I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 6. 59)

### Inhaltsübersicht

Um einen vertieften Einblick in die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung zu gewinnen, wurde eine radiochemische Methode entwickelt. Das Prinzip dieser Methode bestand darin, daß vor der Fällung und zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung trägerfreies  $^{140}\text{Ba}$  zugesetzt wurde, das sich im radiochemischen Gleichgewicht mit  $^{140}\text{La}$  befand. Nach Beginn der Fällung bzw. nach Zusatz des  $^{140}\text{Ba}$  wurden in kurzen Zeitabständen in einer für diesen Zweck konstruierten Spezialapparatur Proben der Lösung (ohne Bodenkörper) entnommen und gemessen.

Aus der Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung wurden Beziehungen abgeleitet für die Berechnung der Gesamtoberfläche der Kristalle, der mittleren Teilchengröße und des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper während des Fällungsvorgangs.

Unter Verwendung von 0,01-, bzw. 0,002-molaren Lösungen wurden vier Serien von Meßreihen ausgeführt („Äquivalentkörper“, „Bariumkörper“ mit größeren und kleinerem Überschuß von Bariumionen, „Sulfatkörper“). Die Anwesenheit eines kleinen definierten Überschusses von Bariumionen erwies sich als vorteilhaft für die quantitative Auswertung.

### 1. Die Teilvorgänge einer Fällungsreaktion

Die Teilvorgänge bei der Fällung schwerlöslicher Verbindungen sind für viele Gebiete der Chemie, insbesondere für die analytische Chemie, von großer Bedeutung.

Untersuchungen über die Kinetik des Fällungsvorganges liegen in großem Umfang vor. Bei einer Fällungsreaktion entsteht aus einer

Lösung (Mutterphase) ein Bodenkörper als neue feste Phase. Mit den Grundlagen der Bildung einer neuen Phase haben sich insbesondere TAMMAN<sup>1</sup> und VOLMER<sup>2</sup> beschäftigt. Bereits TAMMAN unterschied zwei Teilvorgänge: Keimbildung und Kristallwachstum. Beide Teilvorgänge hängen entscheidend von der Übersättigung der Lösung ab und überlagern sich zeitlich; mit zunehmender Oberfläche der neuen Phase tritt das Kristallwachstum in den Vordergrund. Der Niederschlag erscheint erst nach einer gewissen Zeit, die als Induktionsperiode bezeichnet wird.

### Keimbildung

Jeder Fällungsvorgang wird durch die Keimbildung eingeleitet. Kleine Keimbildungsgeschwindigkeit und große Wachstumsgeschwindigkeit führen zu einer verhältnismäßig kleinen Anzahl großer Kristalle; im umgekehrten Falle entsteht eine verhältnismäßig große Anzahl kleiner Kristalle.

Eine vollständige Theorie der Keimbildung existiert noch nicht. Man nimmt an, daß schrittweise eine Aggregation von Molekülen oder Ionen stattfindet<sup>3-8</sup>; diese Aggregate werden noch als Bestandteile der Mutterphase angesehen. Erst wenn ein solches Aggregat eine bestimmte kritische Größe erreicht hat, ist ein Keim entstanden; dieser Keim ist Bestandteil einer neuen Phase. Die thermodynamischen Eigenschaften der Keime sind wesentlich verschieden von den Eigenschaften der entsprechenden Makrophase. Das größere chemische Potential der kleinen Teilchen bewirkt z. B. eine hohe Löslichkeit.

### Kristallwachstum

Für das Kristallwachstum sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden. Die Theorie des zweidimensionalen Kristallwachstums geht auf VOLMER<sup>9</sup> und STRANSKI<sup>10</sup> zurück; die Theorie des Kristall-

<sup>1</sup> G. TAMMAN, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig 1903, S. 131 ff.

<sup>2</sup> M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung. Steinkopff 1939.

<sup>3</sup> R. BECKER und W. DÖRING, Ann. Physik [5] **24** (1935) 719.

<sup>4</sup> V. LAMER und R. DINEGAR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 380.

<sup>5</sup> J. O'ROURKE und R. JOHNSON, Analytic. Chem. **27** (1955) 1699.

<sup>6</sup> J. CHRISTIANSEN, Acta chem. scand. **8** (1954) 909, 1665.

<sup>7</sup> J. CHRISTIANSEN und A. NIELSEN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 465.

<sup>8</sup> W. GARNER, Chemistry of the Solid State. London 1955, S. 159.

<sup>9</sup> M. VOLMER und W. SCHULTZE, Z. physik. Chem. A **156** (1936) 1.

<sup>10</sup> J. STRANSKI, Z. physik. Chem. A **136** (1928) 259.

wachstums auf Grund von Schraubenversetzungen wurde von FRANK<sup>11</sup> diskutiert.

Zweckmäßigerweise unterscheidet man während des Kristallwachstums eine Periode des Wachstums und eine Periode der Reifung.

### Wachstum

Zunächst wächst die Gesamtoberfläche der Kristalle stetig an; dieser Vorgang soll im folgenden kurz Wachstum genannt werden.

### Reifung

Daraufhin nimmt die Gesamtoberfläche der Kristalle wiederum ab, weil – summarisch ausgedrückt – große Kristalle auf Kosten kleiner Kristalle weiterwachsen. Dieser Vorgang, der als Reifung bezeichnet wird, ist besonders wichtig; er wurde von OSTWALD<sup>12</sup> eingehend diskutiert.

### Rekristallisation

An die Reifung schließen sich Rekristallisationsvorgänge an, die ebenfalls unter Beteiligung der Lösung ablaufen. Während dieser Rekristallisationsvorgänge ändert sich die Gesamtoberfläche der Kristalle nicht mehr in merklichem Umfang. Wahrscheinlich werden vorzugsweise Kristallbaufehler beseitigt. Die Rekristallisationsvorgänge bewirken die sogenannte Alterung des Bodenkörpers.

Für die Untersuchung von Fällungsreaktionen wurde immer wieder das Bariumsulfat herangezogen, da das Bariumsulfat wegen einer Reihe von Eigenschaften dazu besonders geeignet ist<sup>5,13,14,15</sup>. Die Löslichkeit des Bariumsulfats in Wasser ist von der geeigneten Größenordnung: Bariumsulfat kann als typischer Ionenkristall angesehen werden und besitzt keine Neigung zur Bildung von Hydraten oder Komplexverbindungen; die Bariumsulfat-Fällung ist durch eine hinreichend lange Induktionsperiode ausgezeichnet, d. h. die Lösungen neigen zur Übersättigung.

<sup>11</sup> F. FRANK, Disc. Faraday Soc. 5 (1949) 48, 67.

<sup>12</sup> W. OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1897, S. 23.

<sup>13</sup> P. VON WEIMARN, Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, Bd. I, Dresden 1925, S. 7.

<sup>14</sup> L. IMRE, Kolloid-Z. 135 (1954) 161.

<sup>15</sup> E. MATIJEVIĆ und B. TEŽÁK, Kolloid-Z. 146 (1956) 65.



Auf Grund der bisherigen experimentellen Untersuchungen sind viele Einzelheiten über die Fällung des Bariumsulfats bekannt<sup>1, 7, 13, 21</sup>. Der Ablauf des Fällungsvorgangs hängt von zahlreichen Faktoren ab: der Konzentration der Bariumionen in der Lösung, dem Verhältnis von Bariumionen zu Sulfationen, der Art des Lösungsmittels, dem Alter der verwendeten Lösungen, der Anwesenheit von Fremdionen und Verunreinigungen, der Fällungsmethode, der Temperatur und anderen Bedingungen. Nur solche Ergebnisse sind vergleichbar, die unter gleichen Bedingungen erhalten wurden.

## 2. Das Prinzip der radiochemischen Methode

Die meisten der bisher zur Untersuchung der Bariumsulfatfällung verwendeten experimentellen Methoden sind verhältnismäßig unempfindlich und geben nur einen summarischen Einblick in den Fällungsvorgang. Einen vertieften Einblick in den Fällungsvorgang versprach die Anwendung radioaktiv markierter Atome.

Das Prinzip der Methode bestand darin, daß vor der Fällung oder zu verschiedenen Zeiten nach Beginn der Fällung trägerfreies <sup>140</sup>Ba zugegeben wurde und die Abnahme der Aktivität der Lösung als Funktion der Zeit verfolgt wurde. In dieser Weise wurde die Fällung von Bariumsulfat mit äquivalenten Mengen, mit Bariumüberschuß und mit Sulfatüberschuß untersucht. Alle anderen Fällungsbedingungen wurden konstant gehalten.

Der wesentliche Vorteil dieser Methode ist, daß sie die Möglichkeit bietet, den Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper während des Fällungsvorganges zu verfolgen. Dadurch wird es möglich, die Vorgänge während des Kristallwachstums quantitativ zu erfassen, sowie Einzelheiten des Reifungsprozesses aufzuklären und zu beschreiben. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von <sup>140</sup>Ba ist dadurch gegeben, daß die Einzelheiten der Mitfällung des nicht-isotopen Tochternuklids <sup>140</sup>La gleichzeitig untersucht werden können.

Das Prinzip dieser radiochemischen Methode ist für die detaillierte Untersuchung der Fällung und Mitfällung vieler Stoffe anwendbar.

<sup>16</sup> W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **145** (1925) 311.

<sup>17</sup> D. TURNBULL, Acta Metall. **1** (1953) 684.

<sup>18</sup> R. JOHNSON and J. O' ROURKE, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 2124.

<sup>19</sup> C. SLOAN, J. physic. Chem. **59** (1955) 834.

<sup>20</sup> A. BENEDITTI-FICHLER, Analytic. Chem. **27** (1955) 1505.

<sup>21</sup> E. BOGAN and H. MAYER, Analytic. Chem. **28** (1956) 473.



### 3. Stoff- und Aktivitätsbilanz in der Lösung

Während des Fällungsvorgangs wird aus der Lösung Substanz in fester Form abgeschieden: gleichzeitig geht feste Substanz in Lösung.

Bezeichnet man die in der Zeit  $dt$  aus der Lösung abgeschiedene Menge mit  $dm_1$  und die in der gleichen Zeit in Lösung gehende Menge mit  $dm_2$ , so kann man für den Stoffumsatz in der Lösung schreiben:

$$dm = -dm_1 + dm_2. \quad (1)$$

Die aus der Lösung ausscheidende Menge  $dm_1$  ist proportional der Oberfläche des Bodenkörpers und im allgemeinen eine Funktion der Konzentration: die in Lösung gehende Menge  $dm_2$  ist lediglich proportional der Oberfläche des Bodenkörpers. Auch die Beschaffenheit der Oberfläche spielt in beiden Fällen eine Rolle<sup>16, 17</sup>.

Wenn  $dm = 0$ , d. h.  $dm_1 = dm_2$  wird, so ist der Fällungsvorgang beendet. An der Oberfläche der Kristalle findet zwar noch ein Stoffaustausch statt; die in Lösung befindliche Menge bleibt jedoch konstant.

Es ist üblich, den Stoffumsatz in der Lösung pro Zeiteinheit als Funktion der Übersättigung zu beschreiben<sup>18</sup>:

$$-\frac{dm}{dt} = F \cdot f(S). \quad (2)$$

In dieser Gleichung ist  $F$  die Oberfläche des Bodenkörpers und  $S = \frac{c-c_0}{c_0}$  die Übersättigung;  $c$  ist die jeweilige Konzentration,  $c_0$  die Sättigungskonzentration in der Lösung.

Würde man annehmen, daß *alle* vorhandenen Kristalle während des Fällungsvorganges wachsen, so erhielte man für das lineare Wachstum der Kristalle als Mittelwert:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{F \cdot \varrho} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{\varrho} \cdot f(S), \quad (3)$$

wenn  $\varrho$  die Dichte der Kristalle ist. Außerdem ergäbe sich für die Oberfläche des Bodenkörpers die einfache Beziehung:

$$F = \text{const} \cdot \bar{m}^{2/3}, \quad (4)$$

wenn  $\bar{m}$  die jeweils vorhandene Menge des Bodenkörpers ist. Diese Annahme, daß alle vorhandenen Kristalle während des Fällungsvorganges wachsen, trifft jedoch nicht zu; die Reifung bewirkt, daß größere Kristalle auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen. Die einfachen Beziehungen Gl. (3) und (4) sind aus diesem Grund nicht anwendbar.

Gibt man vor der Fällung oder in bestimmten Stadien der Fällung eine trägerfreie Lösung von  $^{140}\text{Ba}$  hinzu, so wird der Ablauf des Fällungsvorganges selbst nicht gestört. Für den Aktivitätsumsatz in der Lösung kann man in Analogie zum Stoffumsatz schreiben:

$$da = -da_1 + da_2. \quad (5)$$

$da_1$  ist die Aktivität, die in der Zeit  $dt$  dem Bodenkörper zugeführt wird,  $da_2$  ist die Aktivität, die in der gleichen Zeit durch Auflösung des Bodenkörpers der Lösung zugeführt wird.

Wird die Aktivität *vor Beginn der Fällung* zugesetzt, so sind die Größen  $da$  und  $dm$  einander proportional. Aus der Aktivität in der Lösung kann man unmittelbar die jeweilige Konzentration in der Lösung, die jeweilige Übersättigung der Lösung und die jeweilige Menge des Bodenkörpers berechnen.

Wird die Aktivität *nach Beendigung der Fällung* zugesetzt, so ändert sich die spezifische Aktivität  $A = \frac{a}{m}$  in der Lösung infolge des Isotopenaustausches an der Oberfläche der Kristalle. In diesem Falle läßt sich aus dem Isotopenaustausch die Oberfläche des Bodenkörpers berechnen<sup>22</sup>. Wenn weitere langsam verlaufende Vorgänge (z. B. Rekristallisations- oder Selbstdiffusionsvorgänge) in den Kristallen stattfinden, so machen sich diese in einer zusätzlichen relativ langsam verlaufenden Aktivitätsabnahme der Lösung bemerkbar.

Wird die Aktivität *während des Fällungsvorganges* zugesetzt, so ändert sich die spezifische Aktivität in der Lösung infolge der Reifung in einem größeren Umfang. Aus der Geschwindigkeit der Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung — d. h. aus der Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper — kann man die jeweilige Gesamtoberfläche der Kristalle sowie die jeweilige mittlere Teilchengröße berechnen.

Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung — d. h. der Umfang des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper — ist ein Maß für die Reifung.

Da bei den Berechnungen verschiedene Meßreihen verglichen werden, muß der Fällungsvorgang hinreichend gut reproduzierbar sein.

<sup>22</sup> F. PANETH und W. VORWERK, Z. physik. Chem. 101 (1922) 445.

#### 4. Berechnung der Gesamtoberfläche der Kristalle und der mittleren Teilchengröße

Wie bereits erwähnt, ist die in Lösung gehende Menge des Bodenkörpers  $dm_2$  der Gesamtoberfläche  $F$  des Bodenkörpers proportional. Für die zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Fällung in der Zeiteinheit in Lösung gehende Menge des Bodenkörpers gilt somit

$$\frac{dm_2}{dt} = \text{const} \cdot F. \quad (6)$$

Einflüsse der Oberflächeneigenschaften (z. B. Art und Zustand der Oberfläche) sind in diesem Ansatz unberücksichtigt. Die Oberflächeneigenschaften spielen jedoch für diese Betrachtung keine entscheidende Rolle.

Im Zeitpunkt  $t_0$  der Aktivitätszugabe sei  $a_0$  die Aktivität in der Lösung,  $m_0$  die gelöste Menge und  $A_0$  die spezifische Aktivität in der Lösung

$$A_0 = \frac{a_0}{m_0}. \quad (7)$$

Die spezifische Aktivität in der Lösung ändert sich innerhalb eines kleinen Zeitintervalls  $dt$  dadurch, daß die Menge  $dm_2$  des Bodenkörpers in Lösung geht. Der Bodenkörper besitzt zur Zeit  $t_0$  der Aktivitätszugabe keine Aktivität; durch die zwischen  $t_0$  und  $t_0 + dt$  in Lösung gehende Menge  $dm_2$  wird der Lösung demnach keine Aktivität zugeführt. Gleichzeitig scheidet zwar die Menge  $dm_1$  aus der Lösung aus;  $dm_1$  hat aber die spezifische Aktivität  $A_0$ . Das Ausscheiden von  $dm_1$  führt deshalb nicht zu einer Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung. Auf Grund dieser Überlegungen folgt für die spezifische Aktivität zur Zeit  $t_0 + dt$ :

$$A_0 + dA = \frac{a_0}{m_0 + dm_2}. \quad (8)$$

Für die relative Änderung der spezifischen Aktivität erhält man

$$\frac{dA}{A_0} = - \frac{dm_2}{m_0}. \quad (9)$$

Die Geschwindigkeit der Änderung der relativen spezifischen Aktivität im Zeitpunkt  $t_0$  beträgt

$$\frac{1}{A_0} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = - \frac{1}{m_0} \left( \frac{dm_2}{dt} \right)_{t_0}. \quad (10)$$

Aus dem Vergleich mit Gl.(6) folgt:

$$\frac{m_0}{A_0} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = \text{const} \cdot F. \quad (11)$$

Das heißt, wenn man die spezifische Aktivität als Funktion der Zeit aufzeichnet, so ist der Differentialquotient  $\frac{dA}{dt}$  an der Stelle  $t_0$  ein Maß für die Gesamtoberfläche der Kristalle zu dieser Zeit  $t_0$ . Die Größen  $m_0$  und  $A_0$  sind durch die Messung bekannt. Die Konstante in Gl. (11) kann durch eine Oberflächenbestimmung nach Beendigung des Fällungsvorgangs ermittelt werden (z. B. aus dem Isotopenaustausch).

Es wäre denkbar, daß die an der Oberfläche der Kristalle befindlichen Bariumionen zu Beginn der Fällung ein höheres chemisches Potential besitzen als am Ende der Fällung. Dieser Tatsache könnte man durch einen zeitabhängigen Korrekturfaktor  $\varphi(t)$  auf der rechten Seite der Gl. (11) Rechnung tragen (zu Beginn der Fällung  $\varphi > 1$ ; am Ende der Fällung  $\varphi = 1$ ). Nähere Aussagen über  $\varphi(t)$  sind nicht möglich.

Während des Fällungsvorgangs liegt zu jedem Zeitpunkt eine bestimmte Größenverteilung der Kristalle vor. Im Anfangsstadium der Fällung sind vorwiegend kleinere, im Endstadium der Fällung vorwiegend größere Kristalle vorhanden. Für jeden Zeitpunkt während des Fällungsvorgangs ist eine mittlere Kristallgröße charakteristisch. Aus der jeweiligen Gesamtoberfläche  $F$  und der jeweiligen Menge  $\bar{m}$  des Bodenkörpers kann man einen Mittelwert für die jeweiligen linearen Abmessungen der Kristalle berechnen. Beispielsweise erhält man für die mittlere Kantenlänge  $\bar{r}$  würfelförmiger Kristalle der Dichte  $\rho$

$$\bar{r} = \frac{6}{\rho} \frac{\bar{m}}{F}. \quad (12)$$

## 5. Berechnung des Stoffaustausches zwischen Bodenkörper und Lösung

Die Aktivitätszugabe erfolge wiederum zur Zeit  $t_0$  während des Fällungsvorganges. Die Reifung besteht nach OSTWALD darin, daß kleinere Kristalle wieder in Lösung gehen, während größere Kristalle weiterwachsen. Die bei der Auflösung der kleineren Kristalle innerhalb kleiner Zeitintervalle  $dt$  der Lösung zugeführten Mengen  $dm_2$  besitzen zunächst erheblich niedrigere spezifische Aktivitäten als die Lösung. Dadurch sinkt die spezifische Aktivität in der Lösung vom Anfangswert  $A_0$  auf einen Endwert  $A$  ab. Die beim Wachstum der größeren Kristalle aus der Lösung ausscheidenden Mengen  $dm_1$  besitzen die jeweilige spezifische Aktivität der Lösung. Diese Vorgänge in der Lösung während der Reifung können nur durch einen verhältnismäßig komplizierten Ausdruck exakt dargestellt werden; sie lassen sich jedoch in einer vereinfachten Weise durch die folgenden voneinander unabhängigen Schritte beschreiben:

1. Durch Auflösung kleinerer Kristalle wird der Lösung von der Zeit  $t_0$  bis zum Ende der Fällung die Substanzmenge  $\Delta m$  mit der spezifischen Aktivität Null zugeführt; dadurch sinkt die spezifische Aktivität in der Lösung von dem Wert  $A_0$  zur Zeit  $t_0$  auf den Endwert  $A$  ab.

2. Daraufhin scheidet sich aus der Lösung Substanz mit der spezifischen Aktivität  $A$  auf größeren Kristallen wieder ab.

Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung wird dabei nur durch den 1. Schritt, d. h. durch die Auflösung der Menge  $\Delta m$  inaktiver Substanz hervorgerufen. Diese Beschreibung wird in guter Näherung dem tatsächlichen Ablauf der Vorgänge gerecht. Für den Endwert der spezifischen Aktivität  $A$  erhält man dann den einfachen Ausdruck

$$A = \frac{a_0}{m_0 + \Delta m} \quad (13)$$

Eine Umformung ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (7)

$$\Delta m = m_0 \frac{A_0 - A}{A} \quad (14)$$

Ist  $\bar{m}$  die Gesamtmenge des zur Zeit  $t_0$  vorhandenen Bodenkörpers, so beträgt der Bruchteil des Bodenkörpers, der an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{m_0}{\bar{m}} \frac{A_0 - A}{A} \quad (15)$$

Dieser Bruchteil ist ein einfaches und sehr anschauliches Maß für den Umfang des Reifungsprozesses. Die auf der rechten Seite der Gl. (15) stehenden Größen sind durch die Messungen bekannt.  $\frac{m_0}{\bar{m}}$  ist das Verhältnis der gelösten Menge zu der Menge des Bodenkörpers zur Zeit  $t_0$ .

Nach Abschluß der Reifung findet lediglich noch ein Isotopenaustausch an der Oberfläche der Kristalle statt. Wird die Aktivität nach Abschluß der Reifung zugesetzt, so ist  $\frac{\Delta m}{m}$  das Verhältnis der Oberflächenschicht, die am Isotopenaustausch teilnimmt, zum gesamten Bodenkörper. In diesem Falle geht Gl. (15) in den Ansatz von PANETH<sup>22</sup> über.

## 6. Experimenteller Teil

### a) Apparatur

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur im Schema. Die Fällung wurde in einem ERMENMEYER-Kolben ausgeführt. Dieser trug einen Aufsatz, der in die Lösung eintauchte. Zwischen zwei plangeschliffenen Fritten befand sich ein

Membranfilter  $F$  (mittlerer Porendurchmesser  $250\text{ m}\mu$ ). Durch den Hahn  $H_1$  konnte die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe hergestellt werden. Durch die Bohrung des Hahnes  $H_2$  wurden die Proben mit einer Pipette entnommen. Der Anschluß an eine Stickstoffbombe mit Überdruckventil erfolgte durch Hahn  $H_3$ . Der ERLENMEYER-Kolben befand sich in einem Glasgefäß  $G$ , durch das mit einem Umlaufthermostaten Wasser von  $20^\circ\text{C}$  gepumpt wurde. Gleichzeitig konnte die im ERLENMEYER-Kolben befindliche Lösung laufend durch einen Magnetrührer  $M$  gerührt werden.

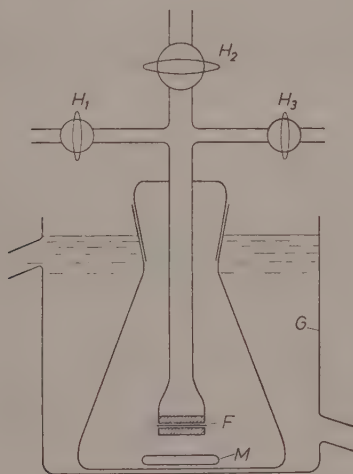


Abb. 1. Schema der Apparatur:

$F$ = Membranfilter	$G$ = Gefäß mit Anschluß an den Thermostaten
$H_1$ = Hahn zur Wasserstrahlpumpe	$M$ = Magnetrührer
$H_2$ = Hahn zur Probenahme	
$H_3$ = Hahn zum Überdruckventil	

### b) Reagentien

Als Ausgangssubstanzen für die Fällung dienten Natriumsulfat p.a. und Bariumnitrat p.a. der Fa. Merck, Darmstadt. Die Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser angesetzt. Sie standen zur Alterung 5 Tage, bevor sie verwendet wurden.

### c) Aktive Nuklide

Als aktive Bariumisotope stehen zur Verfügung:  $^{131}\text{Ba}$ ,  $^{133}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{Ba}$ . Die drei erstgenannten Nuklide werden durch ( $n, \gamma$ )-Reaktionen erzeugt; ihre spezifische Aktivität ist relativ gering.  $^{140}\text{Ba}$  wird aus Uranspaltprodukten isoliert und hat eine sehr viel höhere spezifische Aktivität. Am vorteilhaftesten für die beabsichtigte Untersuchung erschien deshalb die Verwendung von  $^{140}\text{Ba}$ . Dieses wurde in Form von trägerfreiem Bariumchlorid in  $n/10$ -Salzsäure aus Harwell (England) bezogen.



Den einzigen Nachteil des  $^{140}\text{Ba}$  kann man darin sehen, daß im radiochemischen Gleichgewicht das aktive Tochternuklid  $^{140}\text{La}$  anwesend ist. Man muß aus diesem Grunde immer im radiochemischen Gleichgewicht messen, wenn man nicht das vorhandene  $^{140}\text{Ba}$  mit Hilfe eines Spektrometers getrennt messen will. Die gleichzeitige Messung von  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{140}\text{La}$  hat jedoch den Vorteil, daß man auch über die Mitfällung nicht-isotoper Nuklide Aussagen machen kann.

#### d) Trennung $^{140}\text{La}$ — $^{140}\text{Ba}$

Um einen Einblick in das Verhalten des Lanthans bei der Fällung von Bariumsulfat zu erhalten, wurde das  $^{140}\text{La}$  zunächst von  $^{140}\text{Ba}$  abgetrennt. Nach einer Reihe von Vorversuchen zur Trennung von  $^{140}\text{La}$  und  $^{140}\text{Ba}$  wurde die von SALUTZKY und KIRBY<sup>23</sup> angegebene Trennungsmethode benutzt. Die Reinheit des auf diese Weise erhaltenen trägerfreien  $^{140}\text{La}$  wurde durch Aufnahme der Zerfallskurve überprüft.

#### e) Messung der aktiven Präparate

Alle aktiven Präparate wurden als Festkörper mit einem Endfensterzählrohr gemessen. Die Fensterstärke des Zählrohres betrug  $1,5 \text{ mg cm}^2$ . Das Zählrohr wurde laufend mit Hilfe eines Standardpräparates überprüft. Die mittlere Streuung der Impulsraten des Standardpräparates um den Mittelwert war kleiner als  $1^0_0$ . Eine Korrektur für die Totzeit des Zählrohres war nicht erforderlich.

#### f) Analytische Bestimmung des Bariums

Es war notwendig, eine Methode zur Verfügung zu haben, die es erlaubte, sehr kleine Mengen gelösten Bariums quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurde die bekannte komplexometrische Titration des Bariums verfeinert: 10 ml der zu untersuchenden Lösung wurden mit 10 ml Methanol, 1 ml konz. Ammoniaklösung und 0,1 ml Phthaleinpurpurlösung als Indikator versetzt und mit  $10^{-3}$  molarer Titriplexlösung (III) titriert. Zur Kontrolle wurden 10 ml einer  $10^{-3}$  molaren Bariumchloridlösung in der gleichen Weise titriert. Es war möglich,  $10^{-6}$  Mol Barium mit einer Genauigkeit von  $5^0_0$  zu bestimmen.

#### g) Vorbereitungen zur Fällung

Um vergleichbare Resultate bei der Fällung des Bariumsulfats zu erhalten, war es unbedingt notwendig, die Fällung stets in der gleichen Weise und unter den gleichen Bedingungen durchzuführen, sowie nach Möglichkeit für Keimfreiheit zu sorgen. Die Gefäße wurden zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure zur Entfernung etwa vorhandener Bariumsulfatreste, dann mit Königswasser, Chromschwefelsäure und zum Schluß mit bidestilliertem Wasser gespült. Anschließend wurden die Gefäße 15 bis 20 Minuten ausgedämpft und im Exsikkator aufbewahrt.

Zur Fällung des Bariumsulfats wurden 4 verschiedene Lösungen verwendet:

0,01 *m*- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung,

0,01 *m*- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung,

0,002 *m*- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung,

0,002 *m*- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung.

<sup>23</sup> M. SALUTZKY and H. KIRBY, *Analytic. Chem.* **26** (1954) 1140.

Durch Mischen gleicher Volumina (je 50 ml) dieser Lösungen ergaben sich folgende Versuchsserien:

1. 0,01  $m\text{-Ba(NO}_3)_2$  + 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  („Äquivalentkörper“)
2. 0,01  $m\text{-Ba(NO}_3)_2$  + 0,002  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  („Bariumkörper“)
3. 0,002  $m\text{-Ba(NO}_3)_2$  + 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  („Sulfatkörper“).

Um einen definierten geringen Bariumüberschuß sicherzustellen, wurden außerdem für eine weitere Versuchsserie verwendet:

4. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba(NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ .

Alle Lösungen befanden sich in ERLLENMEYER-Kolben mit Schliffstopfen; sie wurden vor der Fällung im Thermostaten auf eine Temperatur von 20°C gebracht.

#### h) Versuchsausführung

Die Fällung wurde stets so ausgeführt, daß die Natriumsulfatlösung aus einem ERLLENMEYER-Kolben (1) in einem Guß in einen ERLLENMEYER-Kolben (2), der die Bariumnitratlösung enthielt, unter Umschütteln eingegossen wurde. Die Lösung wurde anschließend in den ERLLENMEYER-Kolben (1), dann in den ERLLENMEYER-Kolben (2) zurückgegossen und schließlich in einen ERLLENMEYER-Kolben (3) gegossen, in dem die Messungen ausgeführt wurden (vgl. Abb. 1). Dieser ERLLENMEYER-Kolben war auf 20°C thermostatisiert.

In dem Zeitpunkt, in dem die Hälfte der Lösung aus dem ERLLENMEYER-Kolben (1) in den ERLLENMEYER-Kolben (2) eingeflossen war, wurde eine Stoppuhr in Gang gesetzt. Damit war der Beginn der Fällung mit einem Fehler von 2 bis 3 Sekunden festgelegt. Alle oben beschriebenen Operationen folgten sehr rasch aufeinander.

Je nach dem Alter der verwendeten trägerfreien aktiven Lösung wurden 1 bis 3 Tropfen dieser Lösung entweder vor der Fällung, oder eine definierte Zeit nach Beginn der Fällung (1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 60 Minuten) zugesetzt. Die Lösung wurde gut gemischt; dann wurde sofort — ohne Abtrennung des Bodenkörpers — eine Probe von 0.2 ml entnommen; auf diese Probe wurden alle Messungen der betreffenden Meßreihe bezogen.

Zur Probenahme diente eine Mikropipette, die durch einen Kolben mit Mikrometerschraube bedient wurde. Nach Zusatz der Aktivität wurde in bestimmten Abständen die Lösung in der Apparatur (Abb. 1) durch das Membranfilter eingesaugt. Dieser Vorgang dauerte etwa 8 Sekunden. Dann wurden Proben von 0.2 ml mittels der Mikropipette entnommen. Nach Verlauf von etwa 16 Stunden wurde eine weitere Probe entnommen. Schließlich wurde der ERLLENMEYER-Kolben mit Inhalt 2 1/2 Stunden im Wasserbad erhitzt und noch eine letzte Probe entnommen.

Bei den geringen Konzentrationen konnten Adsorptionseffekte an den Gefäßwänden zu Fehlern führen. Um derartige Fehler nach Möglichkeit zu vermeiden, wurden folgende Maßnahmen getroffen:

Die Mikropipetten wurden vor der Benutzung mit inaktiver Bariumnitratlösung gespült, anschließend einmal mit Wasser gespült und getrocknet. Vor

der Probenahme wurde die Lösung in der Apparatur jeweils mehrmals eingesaugt und wieder herausgedrückt, um die Apparatur zu spülen. Außerdem wurden die Mikropipetten vor der Probenahme zunächst mehrmals mit der zu entnehmenden Lösung ausgespült.

Die aktiven 0,2 ml-Proben wurden auf kleinen Präparateschälchen aus Aluminiumblech unter einem Oberflächenverdampfer langsam eingedunstet, mit einem „Tesa-Film“ bedeckt und gezählt.

Nach Verlauf von etwa 14 Tagen, in denen sich das radiochemische Gleichgewicht zwischen  $^{140}\text{La}$  und  $^{140}\text{Ba}$  eingestellt hatte, wurden alle Proben wiederum gezählt.

Alle Präparate konnten als unendlich dünn angesehen werden, so daß keine Korrektur für Selbstabsorption erforderlich war.

Bei beiden Messungen wurden die Summen der Impulsraten des  $^{140}\text{Ba}$  und des  $^{140}\text{La}$  gezählt:

$$\dot{i} = \dot{i}_{\text{Ba}} + \dot{i}_{\text{La}}. \quad (16)$$

Bei der ersten Messung zur Zeit  $t = 0$  befanden sich  $^{140}\text{Ba}$  und  $^{140}\text{La}$  nicht im radiochemischen Gleichgewicht:

$$^{(1)}\dot{i} = ^{(1)}\dot{i}_{\text{Ba}} + ^{(1)}\dot{i}_{\text{La}} \quad (t = 0). \quad (17)$$

Bei der zweiten Messung hatte sich das radiochemische Gleichgewicht eingestellt:

$$^{(2)}\dot{i} = ^{(2)}\dot{i}_{\text{Ba}} + ^{(2)}\dot{i}_{\text{La}}; \quad ^{(2)}\dot{i}_{\text{Ba}} = ^{(2)}\dot{i}_{\text{La}}; \quad (18)$$

die Impulsrate des  $^{140}\text{Ba}$  war mit dessen Halbwertszeit abgeklungen:

$$^{(2)}\dot{i}_{\text{Ba}} = ^{(1)}\dot{i}_{\text{Ba}} \cdot 2^{-t/t_{1/2}}. \quad (19)$$

Damit konnten die Impulsraten des  $^{140}\text{Ba}$  und des  $^{140}\text{La}$  zur Zeit  $t = 0$  getrennt berechnet werden:

$$\left. \begin{aligned} ^{(1)}\dot{i}_{\text{Ba}} &= \frac{^{(2)}\dot{i}}{2} \cdot 2^{t/t_{1/2}} \quad (t = 0) \\ ^{(1)}\dot{i}_{\text{La}} &= ^{(1)}\dot{i} - ^{(1)}\dot{i}_{\text{Ba}} \quad (t = 0) \end{aligned} \right\}. \quad (20)$$

Alle Impulsraten wurden auf die Anfangsimpulsraten  $i^0$  der betreffenden Meßreihen bezogen (der Index<sup>(1)</sup> ist im folgenden weggelassen); auf diese Weise wurden die relativen Aktivitäten des  $^{140}\text{Ba}$  und des  $^{140}\text{La}$  in der Lösung erhalten. Diese relativen Aktivitäten geben die Bruchteile des  $^{140}\text{Ba}$  ( $x_L$ ) und des  $^{140}\text{La}$  ( $x_{\text{La}}^L$ ) an, die sich in Lösung befinden:

$$\left( \begin{array}{c} a \\ a_0 \end{array} \right)_{\text{Ba}} = x_L = \frac{\dot{i}_{\text{Ba}}}{\dot{i}_{\text{Ba}}^0} \quad (21)$$

$$\left( \begin{array}{c} a \\ a_0 \end{array} \right)_{\text{Ba}} = x_{\text{La}}^L = \frac{\dot{i}_{\text{La}}}{\dot{i}_{\text{La}}^0}.$$

## 7. Ergebnisse

### a) Fällung von Bariumsulfat mit äquivalenten Mengen (Äquivalentkörper; 1. Versuchsserie)

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$ -Lösung in der beschriebenen Weise.

Die Fällungen von Bariumsulfat unter Verwendung äquivalenter Mengen Bariumionen- und Sulfationen-haltiger Lösungen bieten eine grundsätzliche Schwierigkeit: Der Äquivalenzpunkt kann streng genommen nie genau eingestellt werden; es wird immer ein — wenn auch

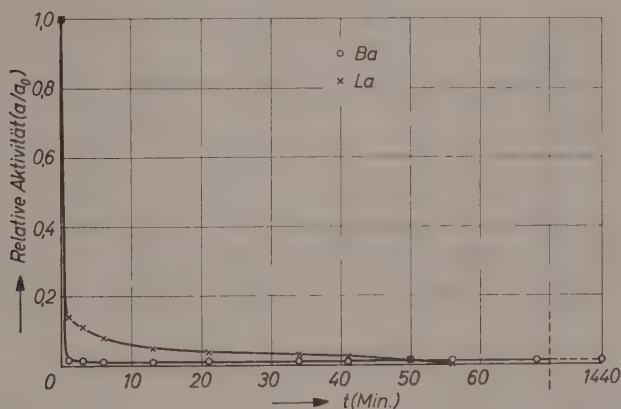


Abb. 2. 50 ml 0,01 m- $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,01 m- $Na_2SO_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}Ba$  vor der Fällung)

außerordentlich kleiner — Überschuß an Bariumionen oder Sulfationen vorhanden sein; dadurch kann der Charakter der Fällungskurve stark beeinflusst werden.

Einige Ergebnisse dieser Versuchsserie sind aus den Tab. 1, 2 und 3 und aus Abb. 2 ersichtlich. In der Abbildung ist der Abfall der Aktivität des  $^{140}Ba$  und des  $^{140}La$  in der Lösung getrennt aufgezeichnet.

Bei dieser Versuchsserie fällt die Aktivität des  $^{140}Ba$  in der Lösung sehr viel rascher ab als die Aktivität des  $^{140}La$ . Nach langen Zeiten erreicht sowohl die Aktivität des  $^{140}Ba$  als auch die Aktivität des  $^{140}La$  sehr kleine Werte.

Tabelle 1. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba vor der Fällung

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L^L$ )
0	2740	980	1370	1370	1,000	1,000
1	214	17	24	190	0,017	0,138
3	176	17	24	152	0,017	0,111
6	131	11	15	116	0,011	0,085
13	94	13	18	76	0,013	0,055
21	67	10	14	53	0,010	0,039
34	43	9	12	31	0,009	0,023
41	31	11	15	16	0,011	0,012
50	34	10	14	20	0,010	0,015
56	20	10	14	6	0,010	0,004
68	10	9	12	0	0,009	—
80	12	9	12	0	0,009	—
1440	6	8	11	0	0,008	—
2 $\frac{1}{2}$ Std. erhitzt	1	6	8	0	0,006	—

Tabelle 2. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 1 Minute

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x</i> <sub>L</sub> )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( <i>x</i> <sub>La</sub> )
1	1218	499	609	609	1,000	1,000
2	316	76	81	235	0,133	0,385
4	263	45	48	215	0,079	0,353
6	285	40	43	242	0,071	0,397
9	244	28	30	214	0,049	0,351
15	199	36	38	161	0,062	0,264
22	172	23	24	148	0,039	0,243
30	152	17	18	134	0,029	0,220
40	113	18	19	94	0,031	0,154
75	76	19	20	56	0,032	0,092
1010	8	1	1	7	0,002	0,011
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. erhitzt	9	2	2	7	0,002	0,011



Tabelle 3. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,01 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 10 Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x<sub>L</sub></i> )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( <i>x<sub>L</sub></i> <sup><i>t</i></sup> )
10	5960	2856	2980	2980	1,000	1,000
11 1/2	2193	799	908	1285	0,305	0,431
13	2212	604	687	1525	0,230	0,511
15	2150	471	535	1615	0,180	0,541
18	2046	398	452	1594	0,151	0,534
23	1790	291	331	1359	0,111	0,456
30	1427	206	234	1193	0,078	0,400
40	1114	129	147	967	0,049	0,324
60	699	69	78	621	0,026	0,208
90	433	27	31	402	0,010	0,135
1100	177	15	17	160	0,006	0,054
2 1/2 Std. erhitzt	427	14	16	111	0,005	0,037

*b) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit  
eines großen Überschusses von Bariumionen (Bariumkörper;  
2. Versuchsserie)*

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,002 m —  $Na_2SO_4$ -Lösung in der beschriebenen Weise.

Im Hinblick auf den großen Überschuß an Bariumionen konnte die Bariumaktivität höchstens auf etwa 80% der Anfangsaktivität abfallen (in diesem Fall ist das  $^{140}Ba$  im Bodenkörper und in der Lösung gleichmäßig verteilt). Aus diesem Grunde waren genaue Ergebnisse über den Verlauf der Fällung unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten. Eine Aktivitätsabnahme des  $^{140}La$ , die außerhalb der Fehlergrenze lag, konnte nicht festgestellt werden.

*c) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit  
eines großen Überschusses von Sulfationen (Sulfatkörper;  
3. Versuchsserie)*

Gemischt wurden jeweils 50 ml 0,002 m —  $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$ -Lösung in der beschriebenen Weise.

Wegen des hohen Sulfatüberschusses war ein sehr starker Abfall der Aktivität des  $^{140}Ba$  zu erwarten.

Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in den Tab. 4 bis 12 zusammengestellt.

Wurde das trägerfreie  $^{140}Ba$  vor der Fällung zugesetzt, dann war die Aktivität des  $^{140}Ba$  und des  $^{140}La$  in der Lösung schon 1 Minute nach der Fällung auf sehr kleine Werte abgefallen (Tab. 4). Wurde das trägerfreie  $^{140}Ba$  jedoch erst nach Beginn der Fällung zugesetzt, dann fiel die Aktivität des  $^{140}Ba$  in der Lösung etwas langsamer ab; auch nahm die Aktivität des  $^{140}La$  in diesen Fällen erheblich langsamer ab als die Aktivität des  $^{140}Ba$ . Sieht man von Einzelheiten ab, so kann man zusammenfassend sagen: je später die aktive Lösung zugegeben wurde — d. h. je weiter der Fällungsvorgang fortgeschritten war —, desto langsamer fiel die Aktivität in die Lösung ab.

Nach Verlauf eines Tages war sowohl die Aktivität des  $^{140}Ba$ , als auch die Aktivität des  $^{140}La$  auf sehr kleine Mengen von der Größenordnung 0,1%, bzw. 1% der Anfangsaktivität abgefallen.

Tabelle 4. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba vor der Fällung

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L^0$ )
0	2637	983	1319	1319	1,000	1,000
1 1/2	81	11	13	68	0,010	0,051
4	69	14	17	52	0,013	0,039
7	46	9	11	35	0,008	0,026
11	48	10	12	36	0,009	0,027
19	45	9	11	34	0,008	0,025
30	40	9	11	29	0,008	0,022
40	33	8	10	23	0,008	0,017
55	25	5	6	19	0,005	0,014
70	20	7	8	12	0,006	0,009
1030	6	1	1	5	0,001	0,004
2 1/2 Std. erhitzt	8	0	—	8	0,000	0,006

Tabelle 5. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit  $t = 1/2$  Minute

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L^L$ )
$1/2$	4436	2211	2218	2218	1,000	1,000
$1 1/2$	575	35	37	538	0,017	0,242
3	432	21	22	410	0,010	0,185
5	380	15	16	364	0,007	0,164
8	307	13	14	293	0,006	0,132
12	271	12	13	258	0,006	0,116
20	189	11	12	177	0,005	0,080
30	139	10	11	128	0,005	0,057
40	110	12	13	97	0,006	0,044
60	66	6	6	60	0,003	0,020
1350	15	2	2	13	0,001	0,006
$2 1/4$ Std. erhitzt	37	9	10	27	0,004	0,010

Tabelle 6. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 1 Minute

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen (Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x<sub>L</sub></i> )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( <i>x<sub>L</sub><sup>2</sup></i> )
1	4441	2048	2220	2220	1,000	1,000
2	985	104	111	874	0,050	0,393
3	856	38	40	816	0,018	0,367
4	760	35	37	723	0,017	0,326
5	653	35	37	615	0,017	0,277
8	543	28	30	513	0,014	0,231
10	512	25	26	486	0,012	0,219
15	429	30	32	397	0,015	0,178
20	378	28	30	348	0,014	0,156
30	274	26	28	246	0,012	0,110
40	219	22	23	196	0,010	0,088
60	138	19	20	118	0,009	0,053

Tabelle 7. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit  $t = 2$  Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L'$ )
2	3651	1759	1825	1825	1,000	1,000
3	956	176	188	768	0,103	0,421
4	873	103	110	763	0,060	0,418
6	748	69	74	674	0,041	0,369
10	623	57	61	562	0,033	0,308
13	566	48	51	515	0,028	0,282
20	445	40	43	402	0,023	0,220
30	345	32	34	311	0,018	0,170
40	271	28	30	241	0,016	0,132
60	155	26	28	127	0,015	0,069
1175	29	5	5	24	0,003	0,013
21/2 Std. erhitzt	38	8	8	30	0,004	0,016



Tabelle 8. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 3 Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x<sub>B</sub></i> )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( <i>x<sub>La</sub></i> )
3	3049	1450	1524	1524	1,000	1,000
4	724	175	188	536	0,123	0,352
5	635	118	127	508	0,083	0,333
7	498	77	83	415	0,054	0,272
10	378	61	66	312	0,043	0,205
15	296	49	53	243	0,038	0,159
20	251	41	44	207	0,029	0,136
30	174	26	28	146	0,018	0,096
40	133	24	26	107	0,017	0,070
60	71	24	26	45	0,017	0,029
90	50	19	20	30	0,013	0,020
2880	13	11	12	1	0,008	0,000
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. erhitzt	38	15	16	22	0,010	0,014

Tabelle 9. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 5 Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Lu zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x<sub>L</sub></i> )	Bruchteil des <sup>140</sup> Lu in Lösung ( <i>x<sub>L</sub>'</i> )
5	1821	970	910	910	1,000	1,000
6	480	111	112	368	0,123	0,404
7	496	95	96	400	0,105	0,439
9	400	61	62	338	0,068	0,371
12	332	51	52	280	0,057	0,307
15	288	48	48	240	0,053	0,264
20	218	36	36	182	0,040	0,200
30	160	26	26	134	0,028	0,147
40	137	23	23	114	0,025	0,125
60	75	18	18	57	0,020	0,063
1125	11	7	7	4	0,008	0,004
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. erhitzt	37	10	10	27	0,011	0,029

Tabelle 10. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ; 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit  $t = 10$  Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L^L$ )
10	3715	1777	1857	1857	1,000	1,000
11	751	201	215	536	0,116	0,288
12	752	135	144	608	0,077	0,327
15	664	98	105	559	0,056	0,301
17	601	91	97	504	0,052	0,271
20	547	66	70	477	0,038	0,257
25	463	52	55	408	0,030	0,220
30	367	44	47	320	0,025	0,172
40	296	39	42	254	0,023	0,137
60	168	27	29	139	0,016	0,075
300	43	13	14	29	0,007	0,015
2 Std. erhitzt	61	11	12	49	0,006	0,026

Tabelle 11. Fällung von Bariumsulfat: 50 ml 0,002  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit  $t = 20$  Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit $t = 0$	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit $t = 0$	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit $t = 0$	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( $x_L$ )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( $x_L^L$ )
20	2886	1393	1443	1443	1,000	1,000
21	417	162	173	244	0,120	0,169
22	406	114	121	285	0,084	0,197
24	508	97	103	405	0,071	0,281
26	505	72	77	428	0,053	0,297
28	501	71	76	425	0,052	0,294
30	441	59	63	378	0,044	0,262
35	394	53	56	338	0,039	0,234
40	350	42	45	305	0,031	0,211
60	204	30	32	172	0,022	0,119
1100	35	9	9	26	0,006	0,018
2 Std. erhitzt	45	10	11	34	0,008	0,023

Tabelle 12. *Fällung von Bariumsulfat*: 50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit *t* = 60 Minuten

Zeit der Probenahme in Minuten	Korrigierte Impulsraten zur Zeit <i>t</i> = 0	Korrigierte Impulsraten nach Einstellung des radio- chemischen Gleich- gewichtes	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> Ba zur Zeit <i>t</i> = 0	Berechnete Impulsraten des <sup>140</sup> La zur Zeit <i>t</i> = 0	Bruchteil des <sup>140</sup> Ba in Lösung ( <i>x<sub>L</sub></i> )	Bruchteil des <sup>140</sup> La in Lösung ( <i>x<sub>L</sub>'</i> )
60	2815	1259	1407	1407	1,000	1,000
61	360	69	74	286	0,052	0,203
63	379	57	61	318	0,043	0,226
65	374	56	60	314	0,042	0,223
68	349	41	44	305	0,031	0,217
72	311	44	47	264	0,033	0,187
80	259	27	29	230	0,021	0,163
90	182	24	26	156	0,018	0,111
100	138	27	29	109	0,021	0,077
120	98	16	17	81	0,012	0,057
1100	22	1	1	21	0,001	0,015
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> Std. erhitzt	15	0	0	15	0,000	0,011

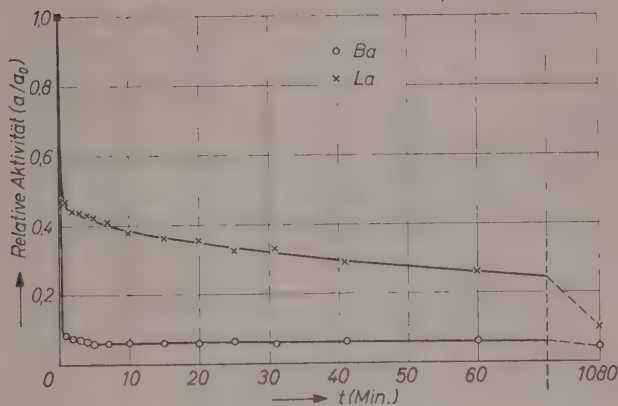


Abb. 3. 51 ml 0,01  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba vor der Fällung; Bariumionen-Überschuß:  $1,65 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

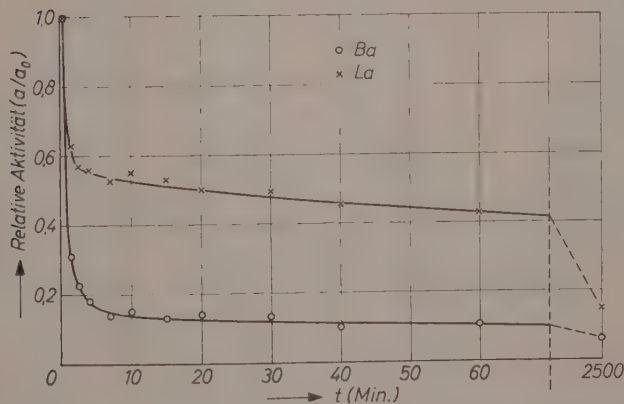


Abb. 4. 51 ml 0,01  $m$ -Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 50 ml 0,01  $m$ -Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zugabe von trägerfreiem <sup>140</sup>Ba zur Zeit  $t = 1/2$  Minute; Bariumionen-Überschuß:  $1,35 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)



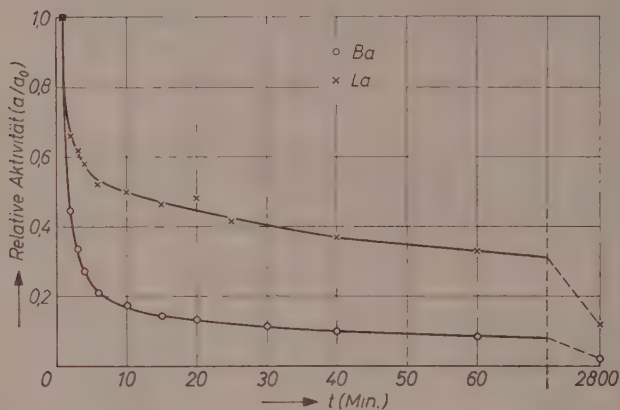


Abb. 5. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 1$  Minute; Bariumionen-Überschuß:  $1,84 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

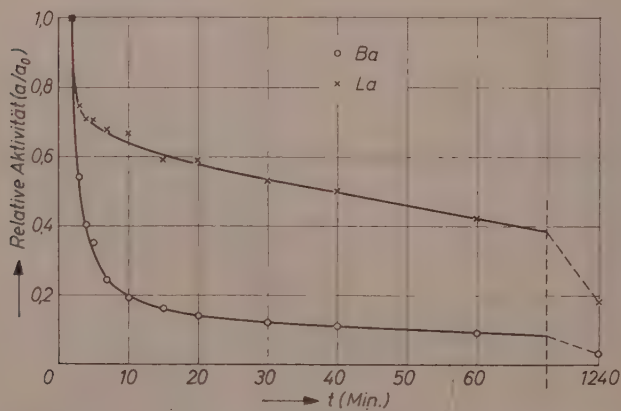


Abb. 6. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 2$  Minuten; Bariumionen-Überschuß  $1,37 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

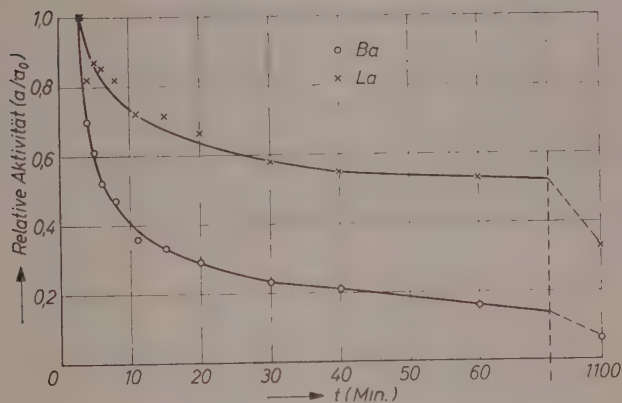


Abb. 7. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 3$  Minuten; Bariumionen-Überschuß:  $1,25 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

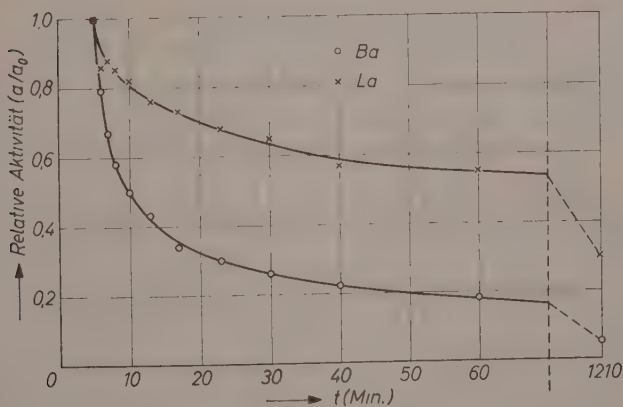


Abb. 8. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 5$  Minuten; Bariumionen-Überschuß:  $1,05 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

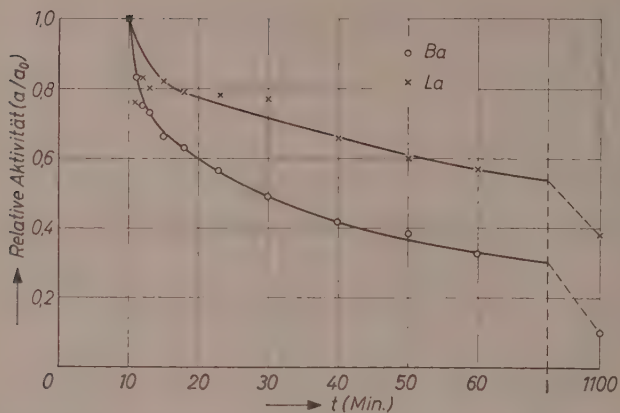


Abb. 9. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 10$  Minuten; Bariumionen-Überschuß:  $1,27 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

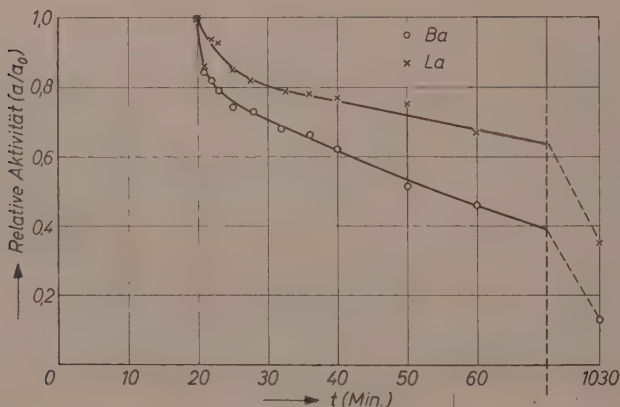


Abb. 10. 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}\text{Ba}$  zur Zeit  $t = 20$  Minuten; Bariumionen-Überschuß:  $1,27 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

d) Fällung von Bariumsulfat in Anwesenheit eines kleinen Überschusses von Bariumionen (4. Versuchsserie)

Gut auswertbare Ergebnisse waren zu erwarten, wenn für einen kleinen Überschuß an Bariumionen in der Lösung gesorgt wurde. Zu diesem Zweck wurden bei dieser Versuchsserie — wie bereits erwähnt — 51 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$ -Lösung in der beschriebenen Weise gemischt. Der Bariumüberschuß der Lösung wurde nach Beendigung jeder Meßreihe durch Titration kontrolliert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 3 bis 11 aufgezeichnet.

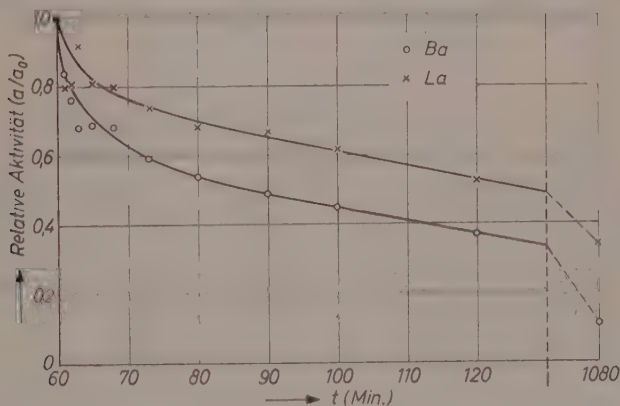


Abb. 11. 51 ml 0,01 m- $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,01 m- $Na_2SO_4$  (Zugabe von trägerfreiem  $^{140}Ba$  zur Zeit  $t = 60$  Minuten; Bariumionen-Überschuß:  $1,57 \cdot 10^{-4}$  Mol/l)

Auch in dieser Versuchsserie fällt die Aktivität des in der Lösung vorhandenen  $^{140}Ba$  rascher ab als die des  $^{140}La$ . Nach langer Zeit erreicht die Aktivität des  $^{140}Ba$  Werte, die zwischen 1 und 12% der Anfangsaktivität liegen; im gleichen Zeitraum fällt die Aktivität des  $^{140}La$  weniger stark ab; sie erreicht Werte zwischen 10 und 38% der Anfangsaktivität. Im allgemeinen fällt die Aktivität monoton ab; dies gilt auch für die Aktivität des  $^{140}La$ , wenn man von einigen Meßpunkten absieht, die zu Beginn der Meßreihen liegen.

Die Meßergebnisse werden in der II. Mitteilung diskutiert.

# Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

## II. Diskussion der Meßergebnisse

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 6. 59)

### Inhaltsübersicht

Aus den Ergebnissen der radiochemischen Messungen während der Bariumsulfatfällung mit 0,01-molaren Lösungen wurden berechnet:

Die Übersättigung der Lösung, die Menge des Bodenkörpers, die Gesamtoberfläche der Kristalle, die mittlere Teilchengröße und der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper als Funktion der Zeit.

Die Gesamtoberfläche der Kristalle durchläuft kurz nach Beginn der Fällung ein Maximum, fällt innerhalb von 10 Minuten steil ab und bleibt dann konstant. Die Abnahme der Oberfläche wird durch die Reifung hervorgerufen. Ein großer Bruchteil des Bodenkörpers wird während der Reifung in Lösung gebracht und wieder abgeschieden. Die Reifung verläuft nach dem von OSTWALD vorgeschlagenen Mechanismus.

Die Kinetik des Kristallwachstums, der Reifung und des Isotopenaustausches wird in gleicher Weise durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt.

An die Reifung schließt sich ein langsam verlaufender Vorgang an, der auf einer Rekristallisation unter Beteiligung der Lösung beruht.

Aus dem Isotopenaustausch folgt für die spezifische Oberfläche des mit äquivalenten Mengen 0,01-molarer Lösungen gefällten Bariumsulfats nach Beendigung des Fällungsvorgangs  $5,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

Durch Anwendung einer radiochemischen Methode für die Untersuchung der Bariumsulfatfällung wurde in vier verschiedenen Versuchsserien ein umfangreiches experimentelles Material gewonnen (siehe I. Mitteilung). Es bestätigte sich die Vermutung, daß eine quantitative Auswertung der Versuchsergebnisse am besten möglich ist, wenn ein geringer definierter Überschuß an Bariumionen bei der Fällung des Bariumsulfats zugegen ist; unter diesen Bedingungen

ist auch die Genauigkeit der radiochemischen Messungen relativ groß. Im folgenden werden — sofern nicht ausdrücklich anders vermerkt ist — nur die Ergebnisse der Versuchsserie herangezogen, bei der jeweils 51 ml 0.01 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung und 50 ml 0.01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung gemischt wurden.

### 1. Die Übersättigung der Lösung und die Menge des Bodenkörpers

Erfolgt die Zugabe der Aktivität vor Beginn der Fällung, so läßt sich aus den radiochemischen Messungen direkt die zu der betreffenden Zeit vorliegende Übersättigung der Lösung an Bariumsulfat berechnen. Die Übersättigung ist gegeben durch den Ausdruck

$$S = \frac{c - c_0}{c_0} ;$$

*c* ist die jeweilige Konzentration und *c*<sub>0</sub> die Sättigungskonzentration an Bariumsulfat in der Lösung. Die Sättigungskonzentration *c*<sub>0</sub> wird am zweckmäßigsten durch das Löslichkeitsprodukt festgelegt, da der Anteil der Bariumsulfatmoleküle an der Sättigungskonzentration nicht bekannt ist. Die Übersättigung gibt dann an, wievielfach die Konzentration an Bariumsulfat in der Lösung höher ist, als man auf Grund des Löslichkeitsproduktes erwartet.

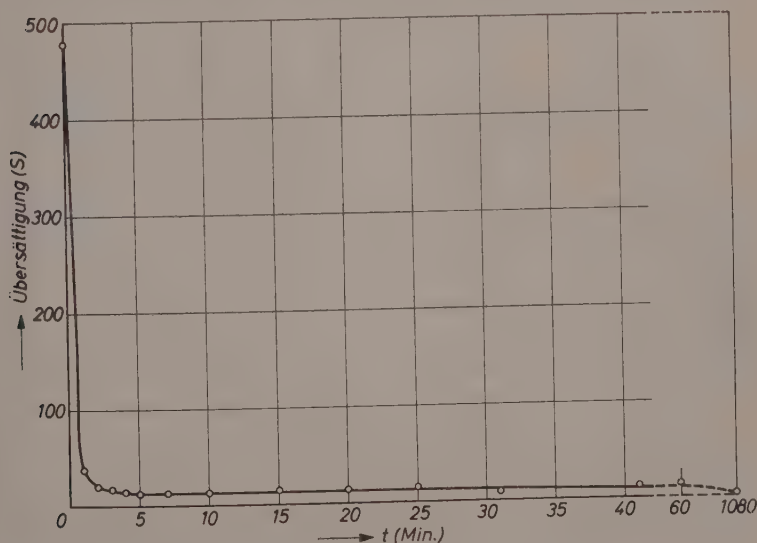


Abb. 1. Die Übersättigung der Lösung als Funktion der Zeit



Ist  $c_A$  die Anfangskonzentration der Bariumionen in der Lösung,  $x_L$  der Bruchteil der Bariumionen, der sich zu einer beliebigen Zeit in Lösung befindet, und  $c_E$  der Überschuß an Bariumionen, so ist  $c = c_A \cdot x_L - c_E$  und

$$S = \frac{c_A}{c_0} x_L - \frac{c_E}{c_0} - 1. \quad (1)$$

Aus der Fällung von 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$  mit 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$  (4. Versuchsserie) wurde die Übersättigung der Lösung an Bariumsulfat als Funktion der Zeit berechnet (Abb. 1).

Die Wahl des richtigen Wertes für den Überschuß an Bariumionen während der Fällung ( $c_E$ ) bereitet eine gewisse Schwierigkeit. Im vorliegenden Falle wurde der Wert eingesetzt, der durch komplexometrische Titration des gelösten Bariums nach Beendigung der Meßreihe — d. h. nach Verlauf eines Tages — gefunden wurde ( $c_E = 1,65 \cdot 10^{-4}$  Mol/l). Die überschüssigen Bariumionen können aber zum Teil vom Bodenkörper eingeschlossen oder an diesem adsorbiert werden. Infolgedessen liefert die komplexometrische Titration des Bariums in der vom

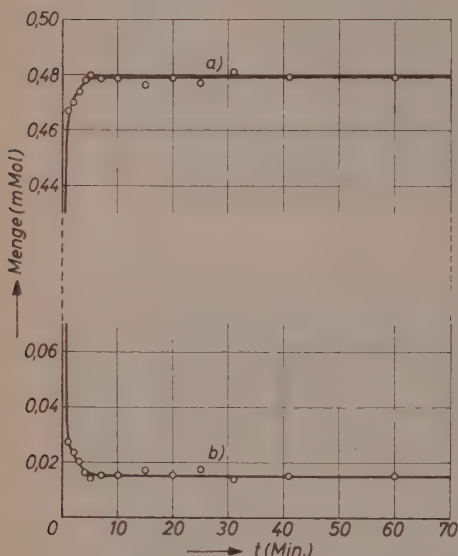


Abb. 2. a) Die Menge des Bodenkörpers, b) die Menge des in Lösung befindlichen Bariumsulfats als Funktion der Zeit

Bodenkörper abgetrennten Lösung vermutlich einen zu niedrigen Wert; die daraus berechneten Werte für die Übersättigung liegen dementsprechend vermutlich etwas zu hoch.

Man erkennt aus Abb. 1, daß die Übersättigung der Lösung unter den angegebenen Fällungsbedingungen bereits nach etwa 5 Minuten weitgehend aufgehoben ist.

Die Menge des Bodenkörpers ( $\bar{m}$ ) läßt sich aus den gleichen Messungen ebenfalls direkt berechnen:

$$\bar{m} = (1 - x_L) c_A \cdot V \quad (2)$$

( $c_A$  ist die Anfangskonzentration und  $V$  das Volumen der Lösung).

In Abb. 2 sind die Menge des Bodenkörpers (a) und die Menge des in Lösung befindlichen Bariums (b) als Funktion der Zeit aufgezeichnet.

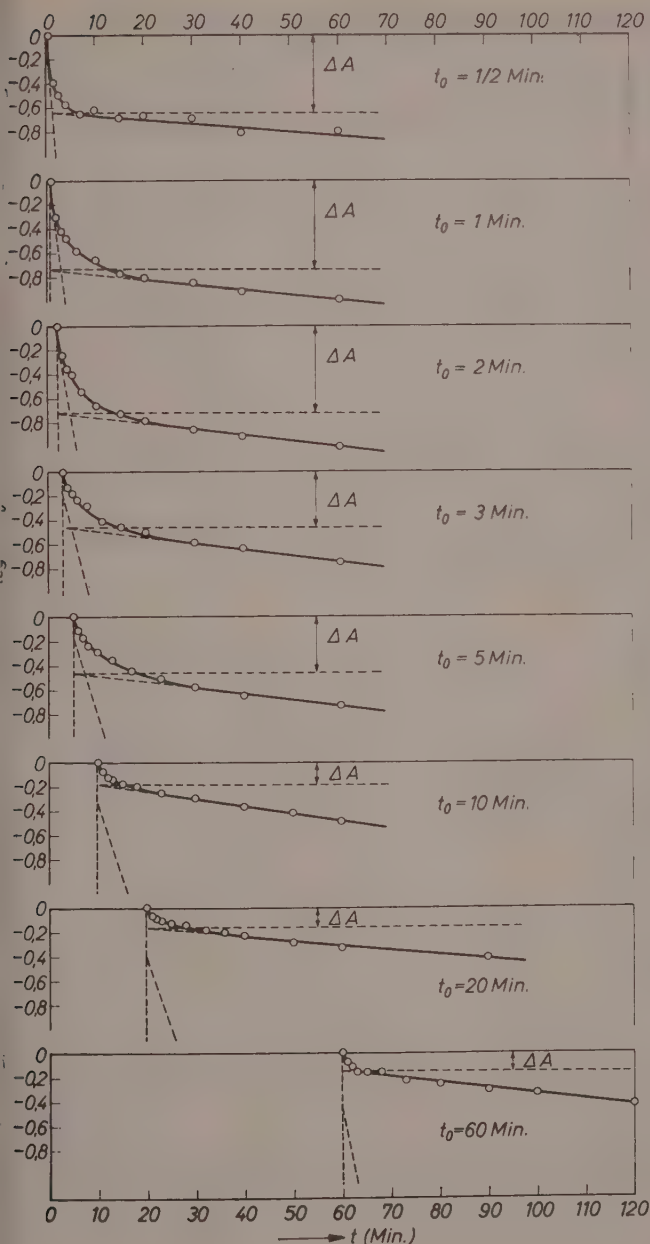


Abb. 3.

Der Logarithmus der relativen spezifischen Aktivität als Funktion der Zeit; Aktivitätszugabe zur Zeit  $t_0$  nach Beginn der Fällung. Der rasche Vorgang ist getrennt gezeichnet; die Kurve wird durch Subtraktion des lang-samen Vorganges erhalten.  $\Delta A$ : Änderung der relativen spezifischen Aktivität in der Lösung infolge des raschen Vorgangs

## 2. Die für den Abfall der spezifischen Aktivität in der Lösung verantwortlichen Vorgänge

In den Fällen, in denen die Aktivität nach Beginn der Fällung gegeben wurde, rechnet man zweckmäßigerweise mit der spezifischen Aktivität  $A = \frac{a}{m}$ .

Die Aktivität  $a$  ist für die Meßreihen als Funktion der Zeit bekannt, ebenso die jeweils in Lösung befindliche Menge  $m$  an Barium (Abb. 2). Daraus läßt sich der Verlauf der relativen spezifischen Aktivität  $A/A_0$  als Funktion der Zeit für die einzelnen Meßreihen berechnen.

Um die Vorgänge, die für den Abfall der spezifischen Aktivität verantwortlich sind, erkennen zu können, ist in Abb. 3  $\log A/A_0$  als Funktion der Zeit aufgetragen. Aus dieser Darstellung sind 2 Vorgänge zu erkennen: Ein rasch verlaufender Vorgang, der mit einer Halbwertszeit von etwa 2 Minuten abläuft, und ein langsam verlaufender Vorgang, der mit einer Halbwertszeit von etwa 80 Minuten abläuft. Der rasch verlaufende Vorgang ist getrennt gezeichnet.

Die aus den einzelnen Meßreihen gefundenen Halbwertszeiten für die beiden Vorgänge sind in Tab. 1 (Spalte 2 und 4) eingetragen.

Tabelle 1. Halbwertszeiten für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Bariumsulfat/Lösung und für die Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minuten)	Halbwertszeit für die Ober- flächenreaktion (Minuten)	Halbwertszeit für die Ober- flächenreaktion, korrigiert für die Änderung der Ober- fläche (Minuten)	Halbwertszeit für die Rekristal- lisation (Minuten)
$1/2$	(1,0)	(3,8)	87
1	1,1	2,8	87
2	1,4	2,9	90
3	2,0	2,8	73
5	2,3	2,8	78
10	2,5	2,6	74
20	2,7	2,7	105
60	(1,5)	(1,5)	80

Der rasch verlaufende Vorgang folgt einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges kann entweder durch die Diffusion der in Lösung befindlichen Ionen bzw. Moleküle zur Ober-

fläche der Bariumsulfatkriställchen oder durch die Oberflächenreaktion selbst bestimmt sein.

Um zu entscheiden, welche dieser beiden Möglichkeiten maßgebend ist, sei zunächst angenommen, daß die Diffusion in der Lösung geschwindigkeitsbestimmend sei. In diesem Falle erhält man für die Abnahme der Konzentration in der Lösung als Funktion der Zeit ein Zeitgesetz von der Form

$$c_L = c_L^0 e^{-kt}, \quad (3)$$

$c_L^0$  ist die Anfangskonzentration und  $c_L$  die jeweilige Konzentration im Lösungsraum.

Liegt ein radiales Konzentrationsgefälle in der Lösung vor, so ist

$$k = \frac{4\pi Drz}{V}; \quad (4)$$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient,  $r$  der (mittlere) Radius der Kriställchen,  $z$  die Zahl der Kriställchen und  $V$  das Volumen der Lösung.

Setzt man die ungünstigsten Werte für  $D$ ,  $r$ ,  $z = \frac{3}{4} \frac{\bar{m}}{\pi n^3_0}$  (bzw.  $z = \frac{F}{4\pi r^2}$ ;  $F$  = Gesamtoberfläche der Kriställchen) und  $V$  ein, so folgt

$$k > 0,1 \text{ sec}^{-1}.$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Erfahrung überein<sup>1</sup>. Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird um so größer, je kleiner  $r$  ist und je mehr die Diffusionssphären, die die Kriställchen umgeben, sich gegenseitig durchdringen.

Aus den in Tab. 1 verzeichneten experimentell gefundenen Halbwertszeiten erhält man für die Geschwindigkeitskonstante des rasch verlaufenden Vorgangs

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}.$$

Der rasch verlaufende Vorgang läuft also um mehr als den Faktor 10 langsamer ab, als man für die Diffusion in der Lösung berechnet. Demzufolge bestimmt die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung den Ablauf des rasch verlaufenden Vorgangs. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Überlegungen anderer Autoren<sup>2, 3</sup>.

<sup>1</sup> R. MARC, Z. physik. Chem. **67** (1909) 470.

<sup>2</sup> J. O. 'ROURKE and R. JOHNSON, Analytic. Chem. **27** (1955) 1699.

<sup>3</sup> D. TURNBULL, Acta Metall. **1** (1953) 684.

Daß am Anfang des Fällungsvorganges kleinere Werte für die Halbwertszeit der Oberflächenreaktion gefunden werden, ist auf die größere Oberfläche des Bodenkörpers am Anfang des Fällungsvorgangs zurückzuführen. Darauf wird später noch etwas näher eingegangen werden.

Nach Beendigung des Fällungsvorgangs beschränkt sich die Oberflächenreaktion auf die fertig ausgebildete Oberfläche; sie wird in diesem Falle als Isotopenaustausch bezeichnet.

Der langsam verlaufende Vorgang folgt ebenfalls einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Dieser Vorgang kann entweder die Selbstdiffusion der  $Ba^{++}$ -Ionen im Festkörper oder eine sehr langsam verlaufende Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle sein. Bei der Rekristallisation ist die Lösung beteiligt, bei der Selbstdiffusion nicht.

Verfolgt man diesen langsam verlaufenden Vorgang über eine längere Zeitspanne, so findet man einen starken Aktivitätsabfall in der Lösung. Dieser starke Aktivitätsabfall entspricht einer mittleren Eindringtiefe von etwa  $\bar{x} \approx 10^{-5}$  cm innerhalb von 1000 Minuten, wenn man die aus dem Isotopenaustausch berechnete Oberfläche zugrunde legt. (Vgl. Abschnitt 7.) Aus dieser mittleren Eindringtiefe  $\bar{x}$  würde man für den Selbstdiffusionskoeffizienten der  $Ba^{++}$ -Ionen im Bariumsulfat nach der Beziehung<sup>4</sup>  $\bar{x} = \sqrt{2Dt}$ :  $D \approx 10^{-17} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$  berechnen. Dieser Wert erscheint für eine Volumendiffusion der  $Ba^{++}$ -Ionen in festen ungestörten Bariumsulfatkristallen bei Raumtemperatur zu hoch. Messungen des Diffusionskoeffizienten der  $Ba^{++}$ -Ionen in festem Bariumsulfat sind allerdings nicht bekannt. Die Bariumsulfatkristalle sind aber sicher zunächst in ihrem Kristallgitter durch Kristallbaufehler stark gestört, so daß man mit einem relativ hohen Diffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion rechnen muß. Auch eine Korngrenzendiffusion im festen Bariumsulfat muß in Betracht gezogen werden. Es ist bemerkenswert, daß der langsame Aktivitätsabfall in der Lösung auch bei Verwendung von tagelang gealterten Präparaten in gleichem Maße beobachtet wird. Aus diesem Grunde ist es sehr viel wahrscheinlicher, daß dieser langsam verlaufende Vorgang im wesentlichen auf eine Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle unter Beteiligung der Lösung zurückzuführen ist. Die Rekristallisation erfolgt langsam, aber kontinuierlich; ein Endzustand wird nicht erreicht.

<sup>4</sup> W. Jost, Diffusion, Darmstadt 1957, S. 43.

Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit dem Befund von KOLTHOFF und MAC NEVIN<sup>5</sup>.

### 3. Die Änderung der Gesamtoberfläche des Bodenkörpers während der Fällung

Mit Hilfe der in der I. Mitteilung abgeleiteten Gleichung

$$-\frac{m_0}{A_0} \left( \frac{dA}{dt} \right)_{t_0} = \text{const} \cdot F \quad (5)$$

kann die relative Gesamtoberfläche des Bodenkörpers für die verschiedenen Zeiten der Aktivitätszugabe aus der Geschwindigkeit des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper berechnet

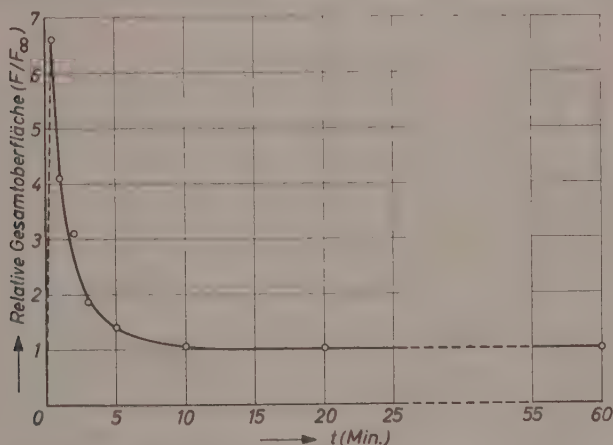


Abb. 4. Die relative Gesamtoberfläche des Bariumsulfats als Funktion der Zeit

werden. Auf der linken Seite dieser Gleichung steht das Produkt aus der zur Zeit  $t_0$  der Aktivitätszugabe in Lösung befindlichen Menge Bariumsulfat ( $m_0$ ) und der relativen Änderung der spezifischen Aktivität zur Zeit  $t_0$ . Beide Größen sind durch die Messungen bekannt.

Die Ergebnisse sind in Abb. 4 aufgezeichnet. Die relative Gesamtoberfläche des Bodenkörpers steigt von dem Wert Null zu Beginn der Fällung sehr rasch an. Schon innerhalb der ersten Minute wird ein Maximum erreicht. Daraufhin fällt die Gesamtoberfläche innerhalb von etwa 10 Minuten auf einen konstanten Endwert ab.

<sup>5</sup> I. M. KOLTHOFF and W. M. MACNEVIN, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936) 499, 725.



An Hand dieser Abbildung werden die beiden Teilvorgänge während des Kristallwachstums besonders deutlich:

Während der verhältnismäßig kurzen Periode des *Wachstums* steigt die Gesamtoberfläche steil an.

Während der *Reifung* fällt die Gesamtoberfläche um etwa den Faktor 6 ab.

Bei der Ableitung der Gl. (5) sind Änderungen der Oberflächeneigenschaften unberücksichtigt geblieben. Über diese Änderungen der Oberflächeneigenschaften (z. B. Änderungen des chemischen Potentials der an der Kristalloberfläche befindlichen Bariumionen während der Fällung) sind keine Aussagen möglich. Es mag sein, daß die Kurve für die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers tatsächlich etwas flacher verläuft als in Abb. 3; an dem qualitativen Verlauf der Kurve ändert sich jedoch nichts.

Die Halbwertzeiten für die Oberflächenreaktionen an der Grenzfläche Bariumsulfat Lösung (Tab. 1, Spalte 2) sind umgekehrt proportional der Gesamtoberfläche. Da sich die Gesamtoberfläche während der Fällung sehr stark ändert, ist es erforderlich, diese Halbwertzeiten zu korrigieren, um sie miteinander vergleichen zu können. Zu diesem Zweck wurden die gefundenen Halbwertzeiten mit dem arithmetischen Mittelwert der relativen Oberfläche zur Zeit der Aktivitätszugabe ( $t_0$ ) und der relativen Oberfläche am Ende der Fällungsreaktion multipliziert. Die auf diese Weise für die Änderung der Gesamtoberfläche korrigierten Halbwertzeiten sind in Spalte 3 der Tab. 1 eingetragen. Sieht man von dem ersten und letzten Wert ab (diese beiden Werte sind mit einem stärkeren Fehler behaftet), so findet man gute Übereinstimmung der Halbwertzeiten für die Oberflächenreaktion.

#### 4. Die Änderung der mittleren Kristallgröße während der Fällung

Für die mittlere Kristallgröße gilt die Beziehung (vgl. I. Mitteilung)

$$\bar{r} \sim \frac{\bar{m}}{F} \quad (6)$$

$\bar{r}$  gibt eine mittlere lineare Abmessung der Kristalle an;  $\bar{m}$  ist die Menge und  $F$  die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers. Die nach dieser Beziehung berechnete mittlere Kristallgröße ist in Abb. 5 als Funktion der Zeit aufgetragen.

Die mittlere Kristallgröße steigt in den ersten Minuten nach Beginn der Fällung stark an und erreicht nach Verlauf von etwa 10 Minuten einen Endwert.

Eine mikroskopische Untersuchung zeigte, daß unter diesen Fällungsbedingungen die sternchenförmigen Bariumsulfatkristalle 10 Minuten nach Beginn der Fällung eine Größe von 10 bis 20  $\mu$  besaßen. Die gleichen Kristallgrößen wurden nach längerer Zeit beobachtet. In Verbindung mit Abb. 5 folgt daraus, daß bereits nach einer halben Minute die mittlere Kristallgröße 1 bis 3  $\mu$  betrug.

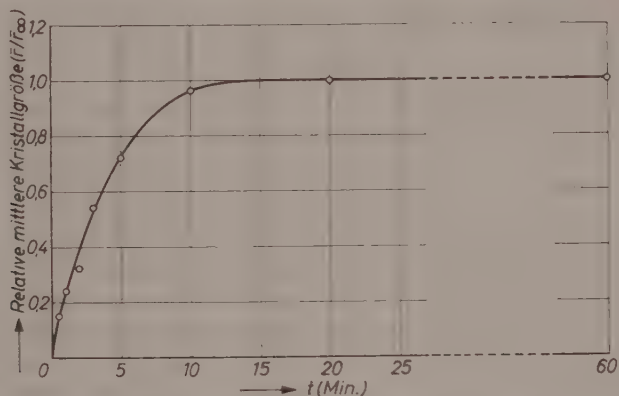


Abb. 5. Die relative mittlere Kristallgröße als Funktion der Zeit

Für die Trennung von Lösung und Bodenkörper war ein Membranfilter benutzt worden, das eine mittlere Porengröße von 250  $m\mu$  besaß (vgl. I. Mitteilung, Abschnitt 6). Diese Ergebnisse zeigen, daß die Trennung von Lösung und Bodenkörper schon bei der ersten Probenahme (1/2 Minute nach Beginn der Fällung) quantitativ war.

## 5. Der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper

Der Abfall der spezifischen Aktivität in der Lösung ist ein Maß für den Umfang des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper. Es gilt (vgl. I. Mitteilung)

$$\frac{\Delta m}{\bar{m}} = \frac{m_0}{\bar{m}} \frac{A_0 - A}{A} \quad (7)$$

Auf der linken Seite dieser Gleichung steht der Bruchteil des Bodenkörpers, der an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt. Auf der rechten Seite steht das Verhältnis der gelösten Bariumsulfatmenge zur Menge des Bariumsulfat-Bodenkörpers ( $m_0/\bar{m}$ ) und die relative Abnahme der spezifischen Aktivität

in der Lösung.  $A_0$  ist die spezifische Aktivität in der Lösung im Augenblick der Aktivitätszugabe.  $A$  ist die spezifische Aktivität in der Lösung nach Beendigung der Fällung; der Aktivitätsabfall infolge Rekristallisation ist in Abzug gebracht. Führt man wiederum den gemessenen Bruchteil des  $^{110}\text{Ba}$  ein, der sich in Lösung befindet ( $x_L$ ), so erhält man

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{x_L}{1-x_L} \frac{A_0-A}{A} \quad (8)$$

Die für  $\frac{1}{m}$  berechneten Werte sind in Tab. 2 eingetragen. Diese Zahlen besagen z. B.: Von dem nach einer Minute vorhandenen Bodenkörper werden etwa 42% unter Beteiligung der Lösung „umgebaut“, d. h. in Lösung gebracht und wieder ausgeschieden. Der Umfang der

Tabelle 2. Bruchteil des Bodenkörpers, der nach verschiedenen Zeiten an dem Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teilnimmt  $\frac{\Delta m}{m}$

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszu- gabe (Minuten)	$\frac{\Delta m}{m}$
$\frac{1}{2}$	(0,5)
1	0,42
2	0,37
3	0,16
5	0,15
10	0,056
20	0,041
60	0,038

Reifung wird aus diesen Zahlen besonders deutlich. Es ist außerdem gut zu erkennen, daß die Reifung unter diesen Bedingungen nach etwa 10 Minuten beendet ist — in Übereinstimmung mit Abb. 4. Von dem nach 10 Minuten vorhandenen Bodenkörper nehmen nur noch etwa 5,6% am Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper teil.

Der nach 20 und 60 Minuten gemessene Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper beruht auf dem Isotopenaustausch zwischen der Oberfläche der Bariumsulfatkristalle und der Lösung.

## 6. Der Mechanismus der Reifung

Für die Reifung sind zwei verschiedene Mechanismen vorgeschlagen worden:

- Kleinere Kristalle gehen beim Unterschreiten einer bestimmten Übersättigung wieder in Lösung, während größere Kristalle weiterwachsen (OSTWALDSche Reifung)<sup>6, 7</sup>.

<sup>6</sup> W. OSTWALD, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, Leipzig 1897, S. 23.

<sup>7</sup> O. KNACKE und J. STRANSKI, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **26** (1952) 396.

- b) Kleine Kristalle treffen aufeinander (Aggregation) und wachsen zusammen (Zementierung)<sup>8</sup>.

Die experimentellen Ergebnisse erlauben eine Entscheidung zugunsten des Mechanismus a) aus folgenden Gründen:

1. Mechanismus a) bedingt einen sehr viel höheren Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper als Mechanismus b). Der beobachtete außerordentlich hohe Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper während der Reifung (Tab. 2) spricht damit für Mechanismus a) und gegen Mechanismus b). (Allerdings könnte auch eine lebhaftete Oberflächendiffusion beim Zusammenwachsen kleinerer Kristalle, verbunden mit einem Isotopenaustausch, zu einem hohen Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper führen.)

2. Verläuft die Reifung nach Mechanismus a), so wird ihre Geschwindigkeit durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt (vgl. Abschnitt 2); verläuft sie dagegen nach Mechanismus b), so sind andere Vorgänge (Aggregation und Zementierung) geschwindigkeitsbestimmend. Würden diese Vorgänge beispielsweise rascher verlaufen als die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung, so würde sich die Reifung nicht durch einen Aktivitätsabfall in der Lösung bemerkbar machen; würden diese Vorgänge jedoch langsamer ablaufen als die Oberflächenreaktion, so würde man für die Reifung eine höhere Halbwertszeit finden als für die Oberflächenreaktion.

Zeichnet man die Oberfläche im logarithmischen Maßstab als Funktion der Zeit auf, so findet man, daß die Reifung unter den gewählten Versuchsbedingungen mit einer Halbwertszeit von etwa 1,3 Minuten abläuft. Vergleicht man diesen Wert mit dem Mittelwert der in den ersten 5 Minuten gefundenen Halbwertszeiten für die Oberflächenreaktion (Tab. 1, Spalte 2), so findet man gute Übereinstimmung, d. h. die Reifung läuft mit der gleichen Geschwindigkeit ab wie die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung. Der Mechanismus b) kann aus diesem Grunde mit großer Sicherheit ausgeschlossen werden.

Die Kinetik des Kristallwachstums einschließlich der Reifung und die Kinetik des Isotopenaustausches werden bestimmt durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung.

<sup>8</sup> J. KOLTHOFF, Chem. Weekbl. 29 (1932) 362. — Proc., Kon. nederl. Akad. Wetensch. 40 (1937) 82.

## 7. Isotopenaustausch

Nach Abschluß der Reifung findet nur noch ein Isotopenaustausch an der Oberfläche der Kristalle statt.

Aus Abb. 4 und aus Tab. 2 war zu erkennen, daß bei der Fällung von Bariumsulfat aus 0,01 m-Lösungen die Reifung 10 Minuten nach Beginn der Fällung praktisch abgeschlossen ist. Wird das aktive trägerfreie  $^{140}\text{Ba}$  20 bzw. 60 Minuten nach Beginn der Fällung zugegeben, so wird nur noch der Isotopenaustausch gemessen (vgl. Tab. 2). Aus dem Aktivitätsabfall in der Lösung kann nach einem erstmals von PANETH<sup>9</sup> angegebenen Ansatz die Oberfläche der Kristalle bestimmt werden. Man erhält für die spezifische Oberfläche  $F/\bar{m}$  die Beziehung

$$\frac{F}{\bar{m}} = \frac{1}{\frac{A}{A_0 - A} - 1} \cdot \frac{c_L V N_L f}{\bar{m}} \quad (9)$$

$\frac{A_0 - A}{A}$  ist der relative Aktivitätsabfall in der Lösung,  $c_L$  die Konzentration der Bariumionen in der Lösung,  $V$  das Lösungsvolumen,  $N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $f$  das Oberflächenäquivalent eines Bariumions und  $\bar{m}$  die Menge des Bariumsulfat-Bodenkörpers.

Zur Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde die Meßreihe herangezogen, bei der 50 ml 0,01 m- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gemischt und das aktive trägerfreie  $^{140}\text{Ba}$  60 Minuten nach Beginn der Fällung zugesetzt wurden (1. Versuchsserie). Der mit einer Halbwertszeit von etwa 80 Minuten verlaufende Aktivitätsabfall infolge Rekristallisation wurde in Abzug gebracht; für das Oberflächenäquivalent eines Bariumions wurde der Wert  $f = 20 \text{ \AA}^2$  eingesetzt. (Aus Messungen anderer Autoren<sup>10,5</sup> ergab sich  $f = 19,4$  bzw.  $19,6 \text{ \AA}^2$ .)

Unter Verwendung dieser Werte erhält man aus Gl. (9) für die spezifische Oberfläche dieses bei 20° C gefällten Bariumsulfat-Bodenkörpers

$$\frac{F}{\bar{m}} = 5,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Berechnet man versuchsweise mit dem gleichen Oberflächenäquivalent  $f$  aus dem Isotopenaustausch die spezifischen Oberflächen für die bei der 4. Versuchsserie [51 ml 0,01 m- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung + 50 ml 0,01 m- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung] bzw. für

<sup>9</sup> F. PANETH und W. VORWERK, Z. physik. Chem. **101** (1922) 445.

<sup>10</sup> W. VAN DER HEUVEL, Second U.N. Intern. Conf. of the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf 1958, A/Conf. 15/P/1703.

die bei der 3. Versuchsserie [50 ml 0,002 *m*-Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung + 50 ml 0,01 *m*-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung] bei 20 °C gefällten Bariumsulfat-Bodenkörper, so erhält man  $9,6 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/g, bzw.  $0,4 \cdot 10^4$  cm<sup>2</sup>/g. Im ersten Falle liegt ein Bariumkörper, im zweiten Falle ein Sulfatkörper vor. Aus diesem Grunde ist der für den Äquivalentkörper gültige Wert für das Oberflächenäquivalent eines Bariumions in diesen beiden Fällen nicht verwendbar. Das Oberflächenäquivalent eines Bariumions ist für einen Bariumkörper wahrscheinlich kleiner, für einen Sulfatkörper wahrscheinlich größer als für einen Äquivalentkörper. Die Oberflächen des Bariumkörpers und des Sulfatkörpers können ohne eine Eichung durch eine andere Methode nicht berechnet werden.

Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan wird in der III. Mitteilung besprochen.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner, Göttingen, danken wir für wertvolle Diskussionen.



# Untersuchungen über Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung

## II. Teil: Versuchsergebnisse

Von

A. MARTINENGO, H. GG. WAGNER und D. ZUNFT

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

Mit 10 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 16. 6. 59)

Mit der im I. Teil dieser Arbeit beschriebenen Apparatur zur adiabatischen Kompression von Gasgemischen wurde der zeitliche Verlauf der Umsetzung einer Reihe von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen untersucht.

Die Brennstoffe wurden aus technischen Produkten in einer Kolonne mit ca. 150 theoretischen Böden mehrmals destilliert. Die Hauptfraktion wurde über Natrium getrocknet und einer Schmelzpunktanalyse nach F. D. ROSSINI und Mitarbeitern<sup>1</sup> unterworfen.

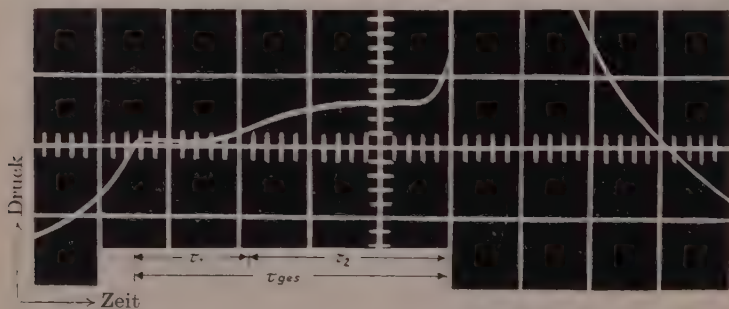


Abb. 1. Oszillogramm einer Kompression i-Oktan-Luft. Die Größen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  werden als die Induktionszeiten der beiden Reaktionsstufen festgesetzt.

<sup>1</sup> F. D. ROSSINI, Hydrocarbons from Petroleum New York 1953.

Die Verunreinigungen der zu den Untersuchungen benutzten Substanzen waren kleiner als 0,1 bis 0,2 $\%$ . Aus dem flüssigen Brennstoff wurde in einer Strömungsanordnung ein gasförmiges Kohlenwasserstoff-Luftgemisch bekannter Zusammensetzung hergestellt und unter Normaldruck bei 80°C in das „Reaktionsrohr“ der Apparatur eingefüllt. Nach Einstellung der Versuchsbedingungen (Kompressionsverhältnis, Kompressionsendvolumen) wurde das Gemisch durch schnelle Kompression (Teil I dieser Arbeit) vom Ausgangszustand  $p_0 = 1$  at,  $T_0 = 80^\circ\text{C}$ , zu den Kompressionsendwerten von Druck und Temperatur ( $p_E$ ,  $T_E$ ) überführt. Während und nach der Kompression diente die Messung des zeitlichen Druckverlaufes und die direkte Beobachtung mit einer Trommelkamera zur Beurteilung der Vorgänge im Reaktionsrohr.

Es ist bekannt<sup>2,3</sup>, daß bei der Zündung vieler Kohlenwasserstoff-Luftgemische durch adiabatische Kompression die Reaktion über zwei aufeinanderfolgende Stufen verläuft. Abb. 1 gibt den Druckverlauf während und nach der Kompression von iso-Oktan—Luft wieder und soll diese Erscheinung verdeutlichen. Nach Einstellung der für den Beginn der Reaktion erforderlichen Bedingungen von Druck ( $p_E$ ) und Temperatur ( $T_E$ ) durch die Kompression verstreicht im allgemeinen eine gewisse Zeit, bis ein geringer Druckanstieg zu erkennen ist. Diese erste Reaktion führt aber nicht zu vollständigem Umsatz, sondern kommt wieder zum Stillstand. Erst

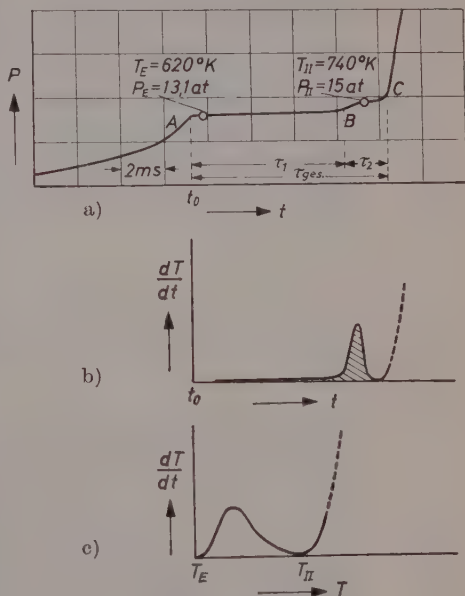


Abb. 2

<sup>2</sup> W. JOST, III. Symposium on Combustion (1949) 324.

<sup>3</sup> W. J. LEVEDAHL, V. Symposium on Combustion, Flames and Explosion Phenomena (1955) 372.

nach einem weiteren Zeitraum beginnt der Druck wieder anzusteigen und die Reaktion geht in Explosion über. Man kann aus einer solchen Kurve eine Reihe von Größen bestimmen, die für den Reaktionsablauf von Bedeutung sind<sup>4</sup>. In Abb. 2 ist der charakteristische Druckverlauf der „Zweistufen-Zündung“ noch einmal schematisch angedeutet. Nach der Kompression (A) laufen im Gemisch während der „Induktionszeit“  $\tau_1$  Reaktionen an (B), die die Temperatur und den Druck im Gemisch von den durch die Kompression eingestellten Werten ( $p_E$ ,  $T_E$ ) auf die Werte  $p_{II}$  und  $T_{II}$  erhöhen, jedoch nur zu einem unvollständigen Umsatz führen. Erst nach einer weiteren Induktionszeit  $\tau_2$  setzt Explosion ein. Zählt man die Induktionszeit  $\tau_1$  vom Endpunkt der Kompression bis zum ersten Wendepunkt der Druckkurve und  $\tau_2$  von dort bis zum Einsetzen der Explosion (c), so ist die „Gesamtinduktionszeit“  $\tau_{ges}$  zahlenmäßig die Summe der beiden Teilinduktionszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$ .

Da die Reaktion bei konstantem Volumen abläuft, und man die Molzahländerung in sehr guter Näherung bis zum Einsetzen der eigentlichen Explosion (C) vernachlässigen kann, gibt Fig. a in Abb. 2 auch den zeitlichen Temperaturverlauf  $T(t)$  bis (C) wieder. Die Größe  $dT/dt$ , die der mittleren Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung proportional ist, durchläuft während der gesamten Induktionszeit ( $\tau_{ges}$ ) ein Maximum und steigt erst beim Einsetzen der Explosion wieder steil an (Fig. b). Die in Fig. b schraffierte Fläche ist dabei ein Maß für die während der Umsetzung vor der Explosion freiwerdende Wärme. Aus Fig. b gewinnt man daher auch den Verlauf der Größe  $dT/dt$  mit der Gastemperatur  $T$  (Fig. c).

### 1. Trommelkamera-Aufnahmen

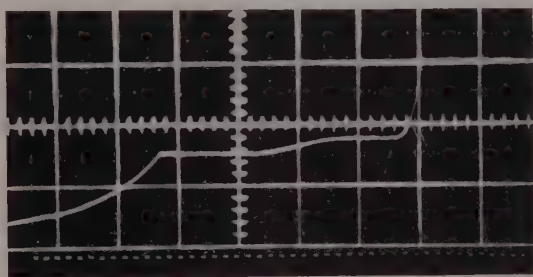
Zur Beantwortung der Frage, ob das Auftreten der beiden Reaktionsstufen mit Leuchterscheinungen im reagierenden Gemisch verbunden ist, und wie das Einsetzen der Explosion<sup>5</sup> erfolgt, wurde der Reaktionsablauf im unteren Teil des Reaktionsrohres nach der im Abschnitt 2c des I. Teils beschriebenen Methode mit einer Trommelkamera verfolgt. Gleichzeitig damit wurde der Druckverlauf registriert. Abb. 3 gibt das Oszillogramm und die Kameraaufnahme während des Reaktionsablaufes eines stöchiometrischen iso-Oktan\*-Luftgemisches

\* 2,2,4-Trimethylpentan, im folgenden mit i-Oktan abgekürzt.

<sup>4</sup> A. MARTINENGO, Z. physik. Chem. Neue Folge 18 (1958) 281, 314.

wieder. Die Versuchsbedingungen waren: Kompressionsverhältnis 9,5;  $p_E = 18,6$  at;  $T_E = 700^\circ\text{C}$ . Die Zeitablenkung betrug 5 msec/cm. (Das Netz des Bildschirms gibt die cm-Einteilung wieder.)

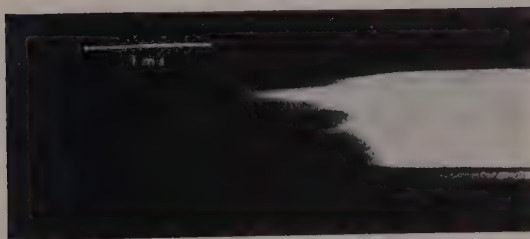
Durch die beiden synchronen Zeitmarken lassen sich Abb.3a und 3b genau einander zuordnen. Der Verschluß der Trommelkamera



a) Druckverlauf



b) Trommelkamera-Aufnahme

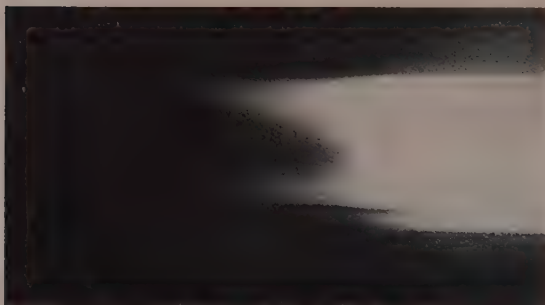
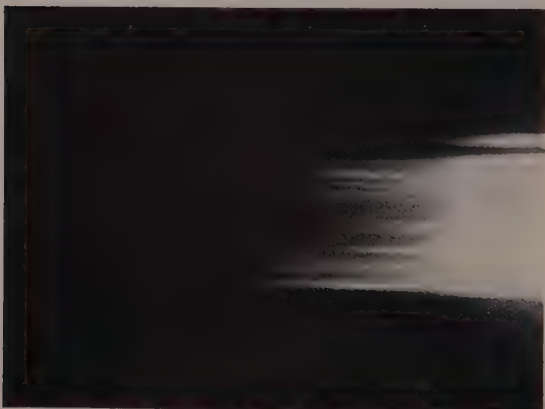
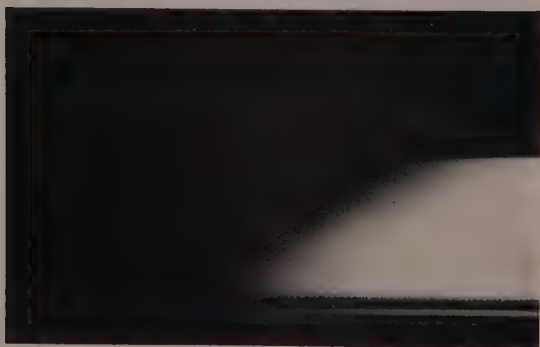


c) Trommelkamera-Aufnahme vergrößert

Abb. 3.

öffnet sich 11,5 msec, bevor der Kolben die Endkompressionseinstellung erreicht hat. Der Druck bleibt jetzt 8 msec konstant (18,6 at) und steigt dann leicht an. 13 msec nach Beendigung der Kompression durchläuft die Druck-Kurve einen Wendepunkt und bleibt 9 msec nahezu konstant bei einem Wert von 21,5 at. Während der ersten Reaktionsstufe ( $\tau_1 = 8,5$  msec) kann man auf dem Film der Trommelaufnahme keine Anzeichen für eine Lichtemission erkennen.

<sup>5</sup> J. C. LIVENGOD and W. A. LEARY, Ind. Engng. Chem. **43** (1954) 2797.

a)  $n_{Br} = 1,24 \text{ Vol.}^0_0$ b)  $n_{Br} = 1,65 \text{ Vol.}^0_0$  (stöch.)c)  $n_{Br} = 2,46 \text{ Vol.}^0_0$

1,82 msec bevor der Druck durch das Einsetzen der Explosion plötzlich sehr stark ansteigt, ist auf den Negativen eine sehr geringe Schwärzung zu erkennen. Ihre Struktur ließ sich nicht mehr auflösen, nach den meisten der untersuchten Aufnahmen ist aber anzunehmen, daß ein schwaches Leuchten gleichmäßig im reagierenden Gemisch einige Millisekunden vor der Explosion im Bereich der zweiten Reaktionsstufe beginnt. Zusammen mit dem plötzlichen Anstieg der Druckkurve ist das Einsetzen der Explosion auch auf der Kameraaufnahme zu sehen. In Abb.3c ist dieser Vorgang noch einmal vergrößert wiedergegeben. Das Innere des Reaktionsgefäßes wurde über einen horizontalen Spalt auf den Film der Trommelkamera abgebildet. Die Drehachse der Trommelkamera lag parallel zum Spalt. Auf dem Film ist also die horizontale Ausbreitung der Explosion in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Abb.3c läßt deutlich eine Struktur der Flammenausbreitung erkennen. Etwa 2 msec bevor das ganze Gemisch kräftig leuchtet, hat die Explosion bereits an einzelnen Stellen eingesetzt. Auf dem photographischen Negativ sind die Erscheinungen deutlicher zu erkennen. Das kräftige Einsetzen der Explosion folgt unmittelbar auf die vorhergehenden schwachen Leuchterscheinungen. In Abb.4 sind noch drei weitere Aufnahmen vergrößert wiedergegeben. Die Versuchsbedingungen waren wie beim Versuch der Abb.3, doch wurde die Brennstoffkonzentration variiert.

Auf Abb.4a ist das „Vorleuchten“ sehr stark. (Nur auf dem Negativ zu erkennen.) Abb.4b (stöchiometrisches Gemisch) zeigt wieder eine sehr starke Struktur beim Einsetzen der Explosion, während diese bei Abb.4c (fettes Gemisch) nicht so deutlich hervortritt. Die Abb.2 und 4 sind typisch für eine Reihe von Untersuchungen an iso-Oktan/Luft-Gemischen. Versuche mit n-Oktan zeigten ganz ähnliche Erscheinungen.

## 2. Beobachtung des Druckverlaufes

Das Verhalten verschiedener charakteristischer Größen (Druck, Temperatur, Induktionszeiten) unter variierten Bedingungen (Anfangsdruck und -temperatur, Konzentration) wurde von uns für n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan, i-Oktan und n-Dekan untersucht. Wo verschiedene Stoffe unter genau gleichen Versuchsbedingungen untersucht wurden, ist ein direkter Vergleich der Meßwerte möglich. In anderen Fällen wurden die Meßwerte auf gleiche Versuchsbedingungen (z. B. Kompressionsendtemperatur) interpoliert.



## a) n-Paraffine

In Abb. 5 sind die Induktionszeiten der Kohlenwasserstoffe n-Hexan, n-Heptan, n-Oktan und n-Decan für eine Kompressions-Endtemperatur von 350 °C wiedergegeben. (Aus Meßwerten interpoliert.)

Komprimiert man ein bestimmtes n-Paraffin-Luft-Gemisch unter Bedingungen der Abb. 5, so setzt Explosion im Gemisch nach einer Induktionszeit  $\tau_{ges}$  ein. Diese Zeit, wie auch die Teilinduktionszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  nehmen mit steigender Kettenlänge des Kohlenwasserstoffes

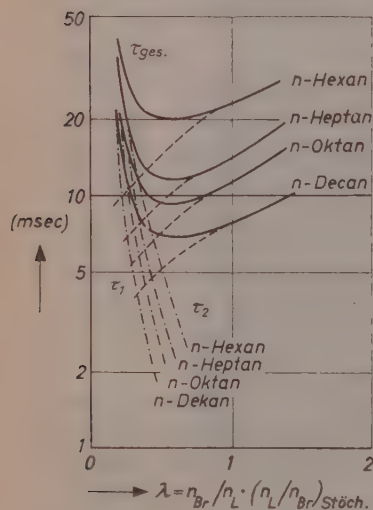


Abb. 5

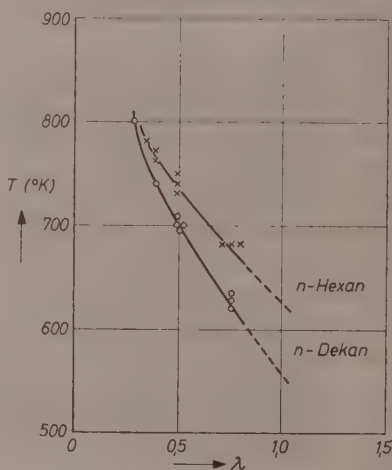


Abb. 6

ab. Besonders ausgeprägt ist der Effekt der Brennstoffkonzentration zu Beginn der Reaktion (Konzentration im Ausgangsgemisch). Unter Bedingungen der adiabatischen Kompression verläuft die Umsetzung „magerer“ n-Paraffin-Luft-Gemische ( $0.2 < \lambda < 0.6$ ) in zwei Reaktionsstufen. Bereits in der ersten Stufe findet ein merklicher Umsatz statt. In diesem Konzentrationsgebiet kann man für alle untersuchten n-Paraffine die Induktionszeiten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  definieren. Mit steigender Brennstoffkonzentration nimmt  $\tau_1$  zu,  $\tau_2$  dagegen ab. Die Induktionszeit  $\tau_{ges}$  hat ein Minimum bei etwa  $\lambda = 0.5$ . Bei den Zahlenangaben der Abb. 5 ist die Definition der Induktionszeiten von Abb. 2 zugrunde gelegt. Im „fetteren“ Konzentrationsgebiet ( $\lambda > 1$ ) ist die zweite

Reaktionsstufe nicht mehr meßbar, für den Gesamtzündverzug ist die Induktionszeit  $\tau_1$  bestimmend ( $\tau_1 \approx \tau_{ges}$ ).

Nach Ablauf der ersten Induktionsperiode stellt sich im Gemisch die Temperatur  $T_{II}$  ein (siehe Abb. 2). Aus Versuchen, bei denen diese Temperatur mit einiger Genauigkeit (ca. 2%) bestimmt werden konnte, sind die Meßwerte in Abb. 6 für n-Hexan und n-Dekan ausgewertet. Daraus ergibt sich das folgende Bild: Im komprimierten Gemisch (mit einer Brennstoffkonzentration im „mageren“ Bereich) steigt die Gastemperatur  $T$  von  $T_E$  auf  $T_{II}$ . Stellt man in dem gleichen Gemisch durch eine andere Kompression einen anderen Wert von  $T_E$  ein, so erhält man trotzdem annähernd den gleichen Wert von  $T_{II}$ .

Ändert man dagegen die Brennstoffkonzentration des Gemisches, so erhält man bei konstanten Kompressionsbedingungen verschiedene Werte für  $T_{II}$ .  $T_{II}$  steigt mit abnehmender Brennstoffkonzentration. Bei gleicher Konzentration liegen die Temperaturwerte für das n-Hexan höher als beim n-Dekan. Extrapoliert man den Kurvenverlauf der Abb. 6 auf eine Konzentration von  $\lambda = 1$  (gestrichelte Linien), d. h. auf ein Gemisch, bei dem nach der Kompression keine Vorreaktionen mehr merkbar sind, so erhält man bei n-Hexan einen Temperaturwert von

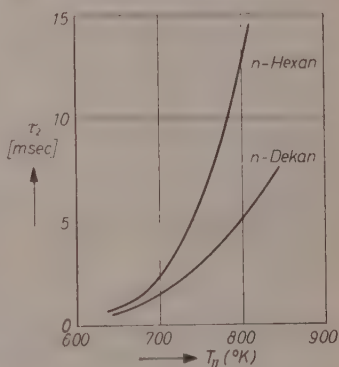


Abb. 7

620°K, bei n-Dekan 550°K. Stellt man in einem Versuch die Kompressionsendtemperatur  $T_E$  von vornherein auf diese Werte ein, so erhält man nach der Kompression stöchiometrischer n-Hexan- bzw. n-Dekan-Luftgemische gerade keine reproduzierbare „Zündung“ mehr. Der Zusammenhang zwischen der Temperatur  $T_E$  und den Induktionszeiten  $\tau_2$  ist nach den bisherigen Meßergebnissen nicht eindeutig zu überschauen, da zusammen mit der Kompressionsendtemperatur auch der Kompressionsenddruck verändert wurde (durch Veränderung des Kompressionsverhältnisses). Führt man Versuche bei konstanten Versuchsbedingungen aus, so beobachtet man, daß die Induktionszeiten  $\tau_2$  und die Werte von  $T_{II}$  mit steigender Brennstoffkonzentration des Ausgangsgemisches gleichzeitig abnehmen. In Abb. 7 sind für n-Hexan und n-Dekan die jeweils zusammen beobachteten

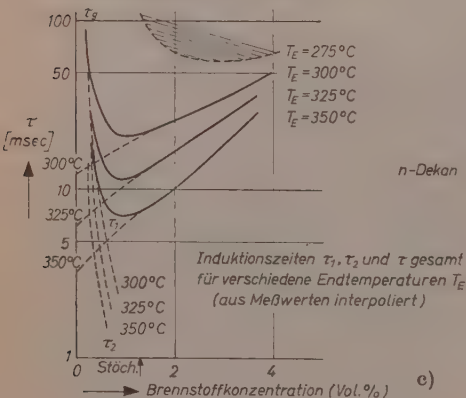
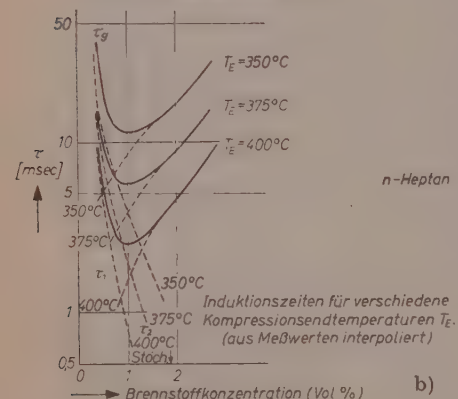
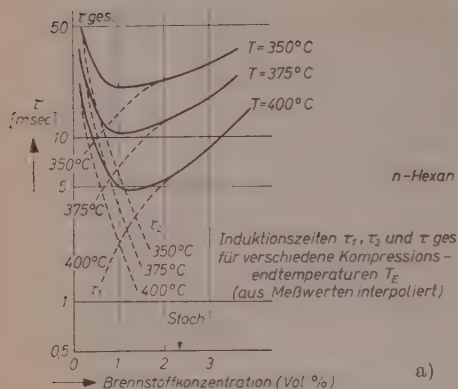


Abb. 8

Werte von  $\tau_2$  und  $T_{II}$  unter gleichen Bedingungen zu Beginn der Reaktion ( $T_E = 600^\circ\text{K}$ ) aufgetragen. Mit steigenden Werten von  $T_E$  wurde danach zugleich eine Zunahme der Induktionszeit  $\tau_2$  beobachtet. Diese Zunahme ist beim n-Hexan stärker als beim n-Dekan.

In Abb. 8 sind noch einmal die Induktionszeiten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $\tau_{ges}$  von n-Hexan, n-Heptan und n-Dekan für verschiedene Kompressionsendtemperaturen dargestellt. Da zu Beginn der Reaktion im Gemisch die Temperatur  $T_E$  herrscht, kann man aus den Kurven der Abb. 8 die Temperaturabhängigkeit der Induktionszeiten  $\tau_1$  ermitteln. Die Meßwerte der Induktionszeiten lassen sich für alle Temperaturen sehr gut in der Form:

$$\tau = A \exp (E^*/RT)$$

darstellen. Für stöchiometrische Gemische ergaben sich dabei die folgenden Werte für die „scheinbare Aktivierungsenergie“  $E^*$ :

- n-Hexan: 23 Kcal/Mol
- n-Heptan: 20 Kcal/Mol
- n-Oktan: 18 Kcal/Mol
- n-Dekan: 15 Kcal/Mol.

Diese Werte erhöhen sich etwas, wenn man „magere“ Gemische

bei der Auswertung zugrunde legt, man erreicht aber nicht die wesentlich höheren Werte (z. B. n-Heptan: 40 Kcal/Mol) der früheren Untersuchungen anderer Autoren<sup>6</sup>.

### b) i-Oktan/n-Paraffine

Das iso-Oktan zeigte in seinem Verhalten nach der Kompression gegenüber den untersuchten n-Paraffinen einige bemerkenswerte Unterschiede. Die Induktionszeiten bei gleichen Versuchsbedingungen können beim i-Oktan eine Größen-

ordnung über den Induktionszeiten bei Versuchen mit n-Paraffinen liegen. Während man unter geeigneten Versuchsbedingungen in der Kompressionsapparatur n-Paraffin-Luft-Gemische mit sehr geringen Brennstoffkonzentrationen ( $\lambda=0,2$ ) „zünden“ kann, erhält man Explosion eines i-Oktan-Luft-Gemisches unter vergleichbaren Versuchsbedingungen erst bei Brennstoffkonzentrationen von  $\lambda=0,6$  an. Von dieser Brennstoffkonzentration bis zu Brennstoffkonzentrationen von etwa  $\lambda=1,5$  beobachtet man beim i-Oktan eine Induktionszeit  $\tau_2$  und eine merkliche Druckerhöhung während der zweiten Stufe der Umsetzung. Die Gesamtinduktionszeit hat die geringsten Werte in der Nähe des stöchiometrischen Gemisches<sup>7</sup>. Unter gleichen Versuchsbedingungen von Druck und Temperatur tritt eine meßbare Druckerhöhung und eine Induktionszeit  $\tau_2$  nach der Kompression eines entsprechenden n-Paraffins schon bei sehr viel geringeren Brennstoffkonzentrationen ein und die

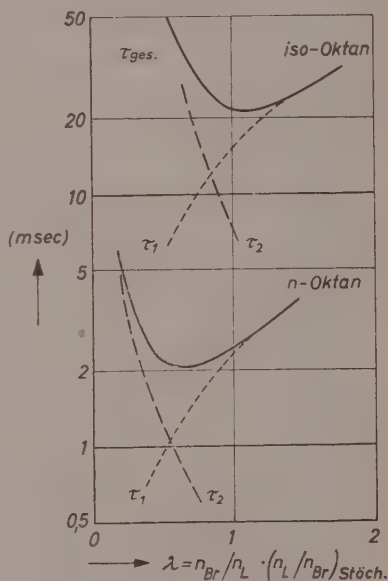


Abb. 9

<sup>6</sup> W. JOST und H. TEICHMANN, *Naturwissenschaften* **27** (1941) 297. — H. TIZARD and D. R. PEYE, *Philos. Mag.* **44** (1922) 79. — W. J. LEVEDAHL and F. L. HOWARD, *Ind. Engng. Chem.* **43** (1957) 2205.

<sup>7</sup> W. JOST, A. MARTINENGO und H. Gg. WAGNER, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **14** (1958) 375, 516. — W. A. LEARY, F. S. TAYLOR and C. F. TAYLOR, *NACA Report* (1948) 1470.

Gesamtinduktionszeit hat hier ein Minimum bei etwa  $1\frac{1}{2}$  stöchiometrischem Gemisch. Diese Unterschiede werden in Abb. 9 verdeutlicht, wo den Induktionszeiten bei Versuchen mit i-Oktan Induktionszeiten bei Versuchen mit n-Oktan unter gleichen Versuchsbedingungen gegenübergestellt sind.

Die Induktionszeiten  $\tau_1$  unterscheiden sich für die beiden Brennstoffe in der Größenordnung aber nicht in ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Die Induktionszeiten  $\tau_2$  dagegen unterscheiden sich auch in ihrer Konzentrationsabhängigkeit. Bei kleinen Brennstoffkonzentrationen (z. B.  $\lambda = 0.3$ ) tritt beim i-Oktan keine Umsetzung ein, während beim n-Oktan eine zweistufige Umsetzung mit einer Induktionszeit  $\tau_2$  von einigen Millisekunden beobachtet wird. Mit zunehmender Brennstoffkonzentration nehmen die Induktionszeiten  $\tau_2$  bei beiden Brennstoffen ab. Während aber die Induktionszeit  $\tau_2$  bei einem stöchiometrischen n-Oktan-Luft-Gemisch nicht mehr zu beobachten ist, hat  $\tau_2$  bei dem entsprechenden i-Oktan-Luft-Gemisch noch Werte von mehreren Millisekunden. Die Verschiebung des Minimums der Gesamtinduktionszeiten beim i-Oktan zu größeren Brennstoffkonzentrationen ist daher qualitativ der relativ starken Verlängerung der Induktionszeiten  $\tau_2$  gegenüber dem n-Oktan zuzuschreiben. Die Temperaturen  $T_{II}$  im Gemisch während der Induktionszeit  $\tau_2$  liegen bei Versuchen mit i-Oktan höher als unter vergleichbaren Versuchsbedingungen bei Versuchen mit n-Paraffinen. Obwohl mit den höheren Temperaturen  $T_{II}$  bei Versuchen mit i-Oktan auch gleichzeitig längere Induktionszeiten  $\tau_2$  gemessen wurden als unter sonst gleichen Bedingungen beim n-Oktan, so kann man die Temperaturen  $T_{II}$  beim i-Oktan doch nicht in der Weise der Abb. 6 und 7 auswerten, weil die Werte von  $T_{II}$  keinen so deutlichen Gang mit den Versuchsbedingungen und der Induktionszeit  $\tau_2$  zeigten. Bei einigen Messungen war die zweite Stufe der Umsetzung bei etwa stöchiometrischem Gemisch am deutlichsten ausgeprägt, zugleich damit wurden hier größte Werte von  $T_{II}$  beobachtet. Die Reaktionen aber, die im Gemisch zu der Temperaturerhöhung  $T_{II} - T_E$  führen, verlaufen beim iso-Oktan mit einer geringeren Geschwindigkeit der Gesamtumsetzung als bei den n-Paraffinen.

### c) Beeinflussung durch Zusätze

RÖGENER<sup>8</sup> hat in einer ähnlichen Apparatur die Induktionszeiten nach der Kompression von n-Heptan gemessen und die Abhängigkeit

<sup>8</sup> H. RÖGENER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **53** (1949) 389.



der „Zwei-Stufen-Zündung“ von den Versuchs-Parametern untersucht. In verschiedenen Meßreihen wurde dem Brennstoff dabei Bleitetraäthyl in erheblichen Konzentrationen (2 Mol-%) zugesetzt. Bei geringer Zusatzkonzentration konnten keine systematischen Effekte beobachtet werden. Es ist aber bekannt, daß Bleitetraäthyl bereits in sehr geringen Konzentrationen wirken kann. Man wird daher vermuten dürfen, daß auch bei diesen Versuchen nur ein geringer Teil des eingesetzten Bleitetraäthyls tatsächlich wirksam war. Der Zusatz von Bleitetraäthyl äußerte sich bei RÖGENERS Versuchen in einer starken Zunahme der Induktionszeit  $\tau_2$ , die Induktionszeit  $\tau_1$  dagegen blieb praktisch unbeeinflusst. In jedem Fall wurde auch die Gesamtinduktionszeit verlängert. Dieses Ergebnis stimmt überein mit Beobachtungen anderer Autoren<sup>9</sup>, die ebenfalls eine starke Zunahme der Gesamtinduktionszeit bei Zugabe von sehr geringen Mengen Bleitetraäthyl beobachtet haben. Da auch nach unseren Beobachtungen unter geeigneten Versuchsbedingungen keine „Zwei-Stufen-Zündung“ mehr aufzutreten braucht, (z. B. hohe Kompressions-Endtemperatur, niedriger Druck), wird sich ein Einfluß von Bleitetraäthyl in jedem Falle in einer Vergrößerung der Gesamtinduktionszeit zeigen.

Aus Untersuchungen der langsamen Oxydation von Kohlenwasserstoffen sind eine Reihe von Stoffen bekannt, die auf die Reaktion beschleunigend (z. B. Peroxyd) oder inhibierend (z. B. Formaldehyd bei Reaktionen, die der „kalten Flamme“ entsprechen) wirken können (PRETTE, EGERTON). Der Einfluß derartiger Zusätze auf die Oxydation von Kohlenwasserstoffen unter Bedingungen der adiabatischen Kompression wird zur Zeit untersucht.

Di-tert.-butylperoxyd wurde über eine Sättigeranordnung in sehr geringen Konzentrationen (entsprechend einem Molenbruch zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-3}$ ) dem Brennstoff-Luft-Gemisch (n-Oktan-Luft in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen) zugemischt. Der Einfluß des Zusatzes zeigte sich in folgender Weise: Im Bereich hoher Brennstoffkonzentrationen wurde die Gesamtinduktionszeit  $\tau_{ges}$  herabgesetzt. Im Bereich „magerer“ Brennstoff-Luft-Gemische wurde die Induktionszeit  $\tau_1$  verkürzt, während die Induktionszeit  $\tau_2$  praktisch unbeeinflusst blieb. Damit wird auch die Zeit  $\tau_{ges}$  verkürzt. In Abb. 10 sind diese Verhältnisse quantitativ verdeutlicht. Kurve I beschreibt die Abnahme der Induktionszeit  $\tau_1 = \tau_{ges}$  für ein relativ „fettes“

<sup>9</sup> J. U. JOVELLANOS, E. S. TAYLOR and C. F. TAYLOR, NACA TN 2127 (1950).



n-Oktan-Luft-Gemisch mit steigendem Zusatz von Di-tert.-butylperoxyd. Kurve II gilt für ein Brennstoff-Luft-Gemisch, bei dem nach der Kompression 2-Stufen-Zündung zu beobachten ist. Hier bleibt die Induktionszeit  $\tau_2$  bei Zugeben steigender Mengen von Peroxyd konstant ( $\tau_2 = 7.5$  m sec). Die Induktionszeit  $\tau_1$  (IIa) und damit auch  $\tau_{ges}$  (II) nehmen stark ab. Aus dem Kurvenverlauf sieht man deutlich,

daß Peroxyd bereits in sehr kleinen Konzentrationen wirksam ist und oberhalb einer gewissen Konzentration (etwa  $2 \cdot 10^{-2}$  Vol.-%) keine weitere Erniedrigung der Induktionszeiten mehr bewirkt. Die Wirksamkeit des Peroxyds ist bei „fetten“ Gemischen etwas stärker als bei „mageren“ Gemischen. Bei einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts des Gemisches von 8 Vol.-% auf 60 Vol.-% (durch Veränderung des Stickstoff-Sauerstoff-Verhältnisses) wurde die Induktionszeit  $\tau_2$  von 24 msec auf 2 msec verkürzt (0,5 Vol.-% n-Oktan, Kompressionsverhältnis 6,5). Die Induktionszeit  $\tau_1$  blieb praktisch

unbeeinflusst (11 msec). Zusatz von Acetaldehyd zu „mageren“ n-Oktan-Luft-Gemischen äußerte sich in einer Zunahme der Induktionszeit  $\tau_1$  (und damit  $\tau_{ges}$ ) mit steigendem Aldehydzusatz, während  $\tau_2$  praktisch konstant blieb.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. Jost für die Förderung der Arbeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

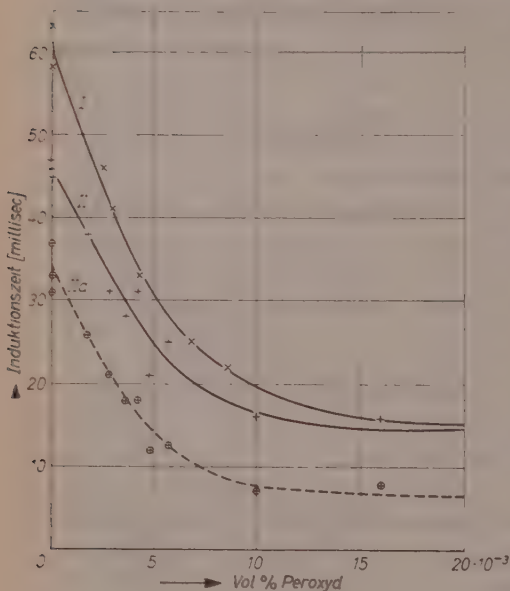


Abb. 10

## Eine Berechnung der Protonenaffinität von $\text{CH}_4$

Von

H. HARTMANN und F. GREIN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 25. 10. 59)

### Einleitung

Nachdem TAL'ROSE und FRANKVITCH<sup>1</sup> die Protonenaffinität von  $\text{CH}_4$  (und anderen Molekülen) gemessen haben, ist eine Berechnung derselben interessant geworden.

Die Behandlung von  $\text{CH}_4$  als Pseudo-Neon-Atom führte bereits zu mehreren Ergebnissen (H. HARTMANN<sup>2</sup>, H. HARTMANN und G. GLIEMANN<sup>3</sup>), die gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Es liegt nahe, das durch Protoneneinfang aus  $\text{CH}_4$  gebildete  $\text{CH}_5^+$  nach derselben Methode zu behandeln.

### Berechnung der Energiefunktion

Wir nehmen an, daß  $\text{CH}_5^+$  in einem Zustand mit hoher Symmetrie vorliegt. Die fünf Protonen sollen sich an den Ecken einer trigonalen Bipyramide befinden, der C-Rumpf in der Mitte. Die Symmetriegruppe des Gebildes ist  $D_{3h}$ . Die drei Protonen in der Ebene mit C haben von C den Abstand  $a$ , die zwei weiteren Protonen in der dazu senkrechten Ebene den Abstand  $b$ . Die beiden  $1s$ -Elektronen von C sollen nicht mit in die Rechnung eingehen, sondern lediglich die Kernladung  $Z$  von C um zwei Einheiten abschirmen, so daß  $Z = 4$  ist und

<sup>1</sup> V. L. TAL'ROSE and E. L. FRANKVITCH, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 2344.

<sup>2</sup> H. HARTMANN, Z. Naturforsch. **2a** (1947) 489.

<sup>3</sup> H. HARTMANN und G. GLIEMANN, Z. physik. Chem. Neue Folge **15** (1958) 108.

acht Valenzelektronen in den Gleichungen auftreten. Der HAMILTON-Operator  $\underline{H}$  lautet (in atomaren Einheiten):

$$\underline{H} = \underline{T} - \sum_{i=1}^8 \frac{Z}{r_i} + \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^5 \frac{1}{r_{ik}} + Z \left( \frac{3}{a} + \frac{2}{b} \right) + \frac{\sqrt{3}}{a} + \frac{0,5}{b} + \frac{6}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

$\underline{T}$  ist die kinetische Energie, die Indizes  $i, j$  beziehen sich auf die Valenzelektronen, der Index  $k$  auf die Protonen. Als zeitunabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung für  $\text{CH}_5^+$  ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^8 \Delta_i \Psi + 2m \left\{ W + \sum_{i=1}^8 \frac{Z}{r_i} - \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^5 \frac{1}{r_{ik}} - Z \left( \frac{3}{a} + \frac{2}{b} \right) + \frac{\sqrt{3}}{a} + \frac{0,5}{b} + \frac{6}{\sqrt{a^2 + b^2}} \right\} \Psi = 0.$$

Die Berechnung soll entsprechend der SLATERSchen Methode für Atome erfolgen, und die Eigenfunktionen nullter Näherung sollen aus den Eigenfunktionen eines Zentralproblems aufgebaut werden. Als Parameter wird die „effektive Kernladung“  $Z_0$  durch Addition und Subtraktion eines Gliedes  $\sum_{i=1}^8 \frac{Z_0}{r_i}$  in dem  $\underline{H}$ -Operator eingeführt. Die

SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\sum_{i=1}^8 \Delta_i \Psi + 2m \left\{ W + \sum_{i=1}^8 \frac{Z_0}{r_i} \right\} \Psi = 0$$

bildet das ungestörte Problem und ist separierbar. Die Eigenfunktion nullter Näherung wird entsprechend dem Grundzustand des Neonatoms aus den  $2s$ ,  $2p_0$ ,  $2p_{+1}$  und  $2p_{-1}$ -Eigenfunktionen des KEPLER-Problems aufgebaut, normiert und antisymmetriert. Sie lautet dann

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{8!}} \sum_{i=1}^{8!} (-1)^v P_v \left\{ \varphi(200\frac{1}{2}/1) \varphi(200\frac{1}{2}/2) \dots \varphi(21\bar{1}\frac{1}{2}/8) \right\}.$$

$P_v$  ist ein Permutationsoperator.

Die Energie des ungestörten Problems  $\varepsilon_0$  ist damit  $\varepsilon_0 = -Z_0^2$ .

Der HAMILTON-Operator der Störung ist

$$\underline{H}' = \underline{H}_1 + \underline{H}_2 + \underline{H}_3 + \underline{H}_4, \quad \underline{H}_1 = - \sum_{i=1}^8 \frac{Z - Z_0}{r_i}, \quad \underline{H}_2 = + \sum_{i,j>i} \frac{1}{r_{ij}},$$

$$\underline{H}_3 = - \sum_{i=1}^8 \sum_{k=1}^5 \frac{1}{r_{ik}}, \quad \underline{H}_4 = \frac{12 + \sqrt{3}}{a} + \frac{8,5}{b} + \frac{6}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

<sup>4</sup> J. C. SLATER, Physiol. Rev. **34** (1929) 1293.

Die Störungsenergie  $\varepsilon$  wird

$$\varepsilon = \int \dots \int \Psi^* \underline{H}' \Psi d\tau_1 \dots d\tau_8 = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4, \quad (1)$$

wobei sich  $\varepsilon_1$  bis  $\varepsilon_4$  auf die vier Anteile von  $\underline{H}'$  beziehen. Nach der SLATERSchen Methode<sup>4</sup> wird

$$\varepsilon_1 = -2Z_0(Z - Z_0), \quad \varepsilon_2 = \frac{581}{128} Z_0.$$

$\varepsilon_3$  kann elektrostatisch als potentielle Energie zwischen einer zentral-symmetrischen Ladungswolke und einer Punktladung<sup>3</sup> oder auch direkt nach Formel Gl.(1) ausgerechnet werden und es ergibt sich

$$\varepsilon_3 = -\frac{3}{a} \left[ 8 - \frac{1}{2} C(Z_0 a) \right] - \frac{2}{b} \left[ 8 - \frac{1}{2} C(Z_0 b) \right]$$

mit  $C(Z_0 a) = e^{-Z_0 a} \{16 + 12 Z_0 a + 4(Z_0 a)^2 + (Z_0 a)^3\}$ .

Der vierte Teil des  $\underline{H}$ -Operators ist von Elektronenkoordinaten unabhängig und deswegen ist

$$\varepsilon_4 = \frac{12 + \sqrt{3}}{a} + \frac{8,5}{b} + \frac{6}{\sqrt{a^2 + b^2}}.$$

Damit wird die Energie von  $CH_5^+$  als Funktion von  $a$ ,  $b$ , und  $Z_0$ :

$$\begin{aligned} W_{CH_5^+} &= \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \\ &= Z_0^2 - 3,4609375 Z_0 - \frac{10,267949}{a} - \frac{7,5}{b} + \frac{6}{\sqrt{a^2 + b^2}} \\ &\quad + 1,5 C(Z_0 a)/a + C(Z_0 b)/b. \end{aligned}$$

### Berechnung des Energieminimums

Aus der Bedingung, daß  $W$  im Gleichgewichtszustand ein Minimum sein muß, lassen sich  $a$ ,  $b$  und  $Z_0$  bestimmen. Hierzu wurden die Ableitungen  $\frac{dW}{da}$ ,  $\frac{dW}{db}$  und  $\frac{dW}{dZ_0}$  gebildet und gleich Null gesetzt. In den beiden ersten Gleichungen tritt  $Z_0$  nur in der Form  $Z_0 a$  und  $Z_0 b$  auf, und sie können also zur graphischen Ermittlung von  $a$  und  $b$  dienen. Aus der dritten Gleichung folgt der Wert für  $Z_0$  und damit auch die Energie  $W$ .

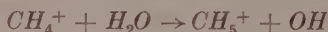
	$CH_5$	$CH_4$
$a$ (Å)	1,194	1,157
$b$ (Å)	1,202	
$Z_0$	2,626	2,577
$W$ (at. E)	-6,898	-6,641

In der Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt. Zum Vergleich wurden die von H. HARTMANN und G. GLIEMANN<sup>3</sup> nach derselben Methode berechneten Werte für  $CH_4$  angegeben.

### Protonenaffinität von $CH_4$ und Vergleiche

$CH_5^-$  ist nach der Rechnung stabiler als  $CH_4$ , und zwar um 0,257 at.  $E = 161$  kcal/Mol. Demnach sollte die Protonenaffinität von  $CH_4$  161 kcal/Mol betragen.

Aus dem Druck und der Temperatur, unter denen die Ionen-Molekül-Reaktionen



und



im Massenspektrometer ablaufen, errechneten TAL'ROSE und FRANKEVITCH für die Protonenaffinität von  $CH_4$  eine untere Grenze von 114 und eine obere Grenze von 129, im Mittel 122 kcal/Mol. F. W. LAMPE und F. H. FIELD<sup>5</sup> geben auf Grund von ähnlichen Experimenten eine Protonenaffinität für  $CH_4$  von 113 kcal/Mol an, jedoch zeigen TAL'ROSE und FRANKEVITCH, daß dieser Wert nicht richtig sein kann.

Der berechnete Wert mit 161 kcal/Mol liegt um etwa 25% zu hoch, doch kann er, da die Protonenaffinität als Differenz nahezu gleichgroßer Energien ermittelt wird, als gut bezeichnet werden.

J. HIGUCHI<sup>6</sup> berechnete nach der analytischen SCF-UAO-MO-Methode, die BERNAL<sup>7</sup> in ähnlicher Art wie BUCKINGHAM, MASSEY und TIBBS<sup>8</sup> auf  $CH_4$  anwendete, die Energiedifferenz zwischen  $CH_5^+$  und  $CH_4$  zu 7,5 eV (= 173 kcal/Mol), wobei wieder  $CH_5^+$  stabiler ist als  $CH_4$ . Dies Ergebnis ist also vom experimentellen Wert weiter entfernt als das unsere. Dabei fand HIGUCHI in guter Übereinstimmung mit den obigen Werten, daß die Abstände  $a$  und  $b$  für die minimale Energie von  $CH_5^-$  um etwa 0,05 Å größer sind als die Abstände bei  $CH_4$ .

<sup>5</sup> F. W. LAMPE and F. H. FIELD, J. Amer. chem. Soc. **79** (1957) 4244.

<sup>6</sup> J. HIGUCHI, J. chem. Physics **31** (1959) 563.

<sup>7</sup> M. J. M. BERNAL, Proc. phys. Soc. Sect. A **66** (1953) 514.

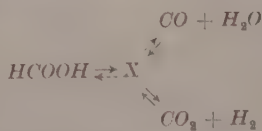
<sup>8</sup> R. A. BUCKINGHAM, H. S. W. MASSEY and S. R. TIBBS, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **178** (1941) 119.

## Kurze Mitteilungen

### Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyden

(Eingegangen am 1. 10. 59)

Eine Untersuchung des Verlaufs der  $CO$ -Konversionsreaktion:  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  auf Magnetit als Katalysator gab dazu Veranlassung, die Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyd durchzuführen. Es wäre nämlich möglich, daß diese beiden Reaktionen ein Zwischenstadium gemeinsam hätten:



Es wurden über verschiedene Eisenoxyde Gemische von Ameisensäure und Wasser\* geführt und solche Reaktionsverhältnisse gewählt, daß weder die Diffusion in den Katalysatorporen noch der äußere Massentransport noch die Reaktionswärme die gemessene Geschwindigkeit zu beeinflussen vermögen.

Es zeigt sich, daß die Dehydrierungsreaktion auf Eisenoxydkatalysatoren mit einer um zwei- bis sechsmal größeren Frequenz auftritt als die Dehydratisierung (Tab. 1). Dieses Verhältnis ist im untersuchten Bereich temperaturunabhängig. Die Ordnung der Reaktion hinsichtlich Ameisensäure ist gleich Null.

Aus Versuchen, bei denen die Zersetzungsreaktion während des Verlaufs der  $CO$ -Konversion ausgeführt wird, ergibt sich, daß bei Anwesenheit von Ameisensäure im Endprodukt die  $CO$ -Konversion vollständig aufhört. Es wurde außerdem festgestellt, daß die Anwesenheit von  $CO$  die Geschwindigkeit der Zersetzung von Ameisensäure nicht beeinflußt.

\* Bei Nichtverdünnung mit Wasser wie auch bei Anwesenheit großer Mengen  $H_2$ ,  $N_2$  oder  $CO_2$  tritt eine Verstopfung des Reaktors auf.



Tabelle 1. Zersetzung von Ameisensäure

Reaktions- temperatur °C	Dosierung		Spez. Be- lastung, ml SPT/ml · h	Reaktions- geschw. mmol/h · g- Katalysator	Selektivität: Dehydrierung Dehydratisie- rung

Katalysator: gefälltes  $Fe_2O_3$  - 8%  $Cr_2O_3$  (nicht gesintert)

250	20	Mol-% $HCOOH$	13,500	1,9 — 2,7	2,4
300	20	Mol-% $HCOOH$	8.900	40,5	2,2

Katalysator: gefälltes  $Fe_2O_3$  (ohne Promotor), getrocknet bei 250 °C

315	12.7	Mol-% $HCOOH$	9.600	15,8	5,0
315	20	Mol-% $HCOOH$	8.800	16,2	4,8
315	33	Mol-% $HCOOH$	8.000	13,8	5,1
315	22	Mol-% $HCOOH$	7.300	16,2	3,7
315	22	Mol-% $HCOOH$	11.000	15,9	3,4
315	22	Mol-% $HCOOH$	3.400	20,4	4,7
288	20	Mol-% $HCOOH$	7.300	2,76	4,7
303	20	Mol-% $HCOOH$	7.400	7,65	4,6
317	20	Mol-% $HCOOH$	7.600	29,5	3,5
275	20	Mol-% $HCOOH$	8.000	2,00	6,0

Katalysator: durch Schmelzen hergestelltes  $Fe_3O_4$  (— 0,2%  $Al_2O_3$ )

305	20	Mol-% $HCOOH$	3.700	3,7	2,6
330	20	Mol-% $HCOOH$	9.300	19,5	2,6
330	20	Mol-% $HCOOH$ + 0,4 Mol-% Piperidin	10.600	10,3	3,5
330	20	Mol-% $HCOONH_4$ (pH = 6)	11.000	25,0	3,3

Katalysator: nach LARSSON hergestelltes  $Al_2O_3$  (getrocknet bei 300 °C)

330	18,9	Mol-% $HCOONH_4$	40.000	116	—
330	18,9	Mol-% $HCOOH$	40.000	182	<0,02
330	18,9	Mol-% $HCOONH_4$	40.000	115	0,02
330	20	Mol-% $HCOOH$	35.000	158	0,05
330	20	Mol-% $HCOOH$ + 0,4 Mol-% Piperidin	35.000	125	0,04
330	20	Mol-% $HCOOH$	35.000	171	0,02

Bekanntlich ist die chemische Zusammensetzung von Eisenoxyd während der CO-Konversion stets die des Magnetits. Eine analytische Bestimmung der Zusammensetzung während der Zersetzung von Ameisensäure ergab  $Fe_3O_{4,03}$ , also gleichfalls Magnetit. Mit Recht kann also ein Oberflächeneffekt als die Ursache der Hemmung der CO-Konversion betrachtet werden.

Aus Experimenten mit dem durch Schmelzen hergestellten  $Fe_3O_4$ -Katalysator geht hervor, daß im Gegensatz zu den Resultaten auf Aluminium-<sup>1</sup> und Siliciumoxyden<sup>2,3</sup> die Temperatur der Vorerhitzung nur einen geringen Einfluß auf die Selektivität der Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxyd hat.

Weil möglicherweise der saure Charakter der Ameisensäure oder der des Katalysators bei der Zersetzung eine Rolle spielt, wurde geprüft, welchen Einfluß basische Stoffe wie Piperidin und Ammoniak auf die Zersetzungsgeschwindigkeit ausüben. Bei Zugabe von Piperidin zeigt sich, daß die Aktivität nachläßt, während die Selektivität nur eine geringe Änderung erfährt. Zusatz von Ammoniak hat aber keinen Einfluß.

Zum Vergleich wurden noch einige Versuche mit  $\gamma-Al_2O_3$  angestellt. Durch die Anwesenheit von Piperidin oder Ammoniak läßt die Aktivität dieses Katalysators wesentlich nach.

Die gemessenen Geschwindigkeiten der Zersetzung von Ameisensäure auf dem nicht promovierten Eisenoxydkatalysator können wie folgt formuliert werden:

$$v = 1,5 \cdot 10^{16} \cdot e^{-40.000/RT} \text{ mmol/h} \cdot \text{g Katalysator.}$$

Die hier gefundene Aktivierungsenergie ist weit höher als die, welche für die Ameisensäurezersetzung auf den meisten Oxyden veröffentlicht wurden.

Sowohl die Tatsache, daß die Zersetzung von Ameisensäure eine Reaktion von der nullten Ordnung ist, als die von Ameisensäure verursachte Hemmung der CO-Konversion führen zu der Annahme, daß die ganze Oberfläche mit Ameisensäure überdeckt sein wird. Mit Hilfe dieser Annahme kann die Reaktionsgeschwindigkeit geschätzt werden<sup>4</sup>:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{k \cdot T}{h} \frac{\text{adsorb. Moleküle}}{\text{g Katalysator}} \cdot e^{-E/RT}$$

( $k$  = BOLTZMANNsche Konstante,  $h$  = PLANCKsche Konstante,  $E$  = Aktivierungsenergie).

<sup>1</sup> G.-M. SCHWAB and E. SCHWAB-AGALLIDIS, J. Amer. Chem. Soc. **71** (1949) 1806.

<sup>2</sup> L. CH. FREIDLIN und A. M. LEVIT, Z. Allg. Chem. (U.S.S.R.) **21** (1951) 1255.

<sup>3</sup> A. FRACHON DE PRADEL und B. IMELIK, J. Chim. physique Physico-Chim. biol. **56** (1959) 1.

<sup>4</sup> S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, The Theory of Rate Processes; New York 1941.

Bei einer zugänglichen Oberfläche des reinen Eisenkatalysators von  $15 \text{ m}^2 \text{ g}$  und einer Zahl der Ameisensäuremoleküle je Quadratcentimeter von  $10^{15}$  berechnet man:

$$v = 0,9 \cdot 10^{16} \cdot e^{-40\,000/RT} \text{ mmol/h} \cdot \text{g Katalysator}.$$

Aus der relativ guten Übereinstimmung mit den Experimenten dürfen wir folgern, daß die Oberfläche größtenteils mit Ameisensäureeinheiten überdeckt ist.

Aus der Tatsache, daß die Zerfallsprodukte der Ameisensäure nicht im chemischen Gleichgewicht sind, wird klar, daß der aktivierte Komplex bei der Ameisensäurezersetzung mit dem der *CO*-Konversion nicht identisch ist.

Die Experimente wurden von Herrn M. J. GORGELS ausgeführt.

**P. MARS**

Staatsmijnen in Limburg, Centraal Laboratorium, Geleen (Niederlande)

## Zur Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung auf Siliziumoberflächen

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 30. 10. 59)

Zur Sichtbarmachung der Durchstoßpunkte einzelner Versetzungslinien durch die Kristalloberfläche ist in letzter Zeit eine Reihe von Ätzverfahren angegeben worden<sup>1,2</sup>. Der an solchen Stellen gestörte Gitterbereich wird auf noch ungeklärte Weise unter Bildung von Ätzgruben beschleunigt angegriffen. Die Anzahl dieser sogenannten „etch-pits“ wertet man als Maß für die Versetzungsdichte des Kristalls. Es soll hier untersucht werden, ob die Ätzgrubenbildung reproduzierbar ist und wann die Methode zuverlässige Werte liefert.

Die von DASH<sup>1</sup> angegebene  $HNO_3$ — $HF$ — $CH_3COOH$ -Lösung zeigt eine nicht bevorzugende Ätzwirkung, d. h. die Oberfläche des Kristalls wird gleichmäßig abgetragen und nur an den Stellen der gestörten Gitterbereiche bilden sich Ätzgruben aus. Durch eine Kombination zwischen dieser Säureätzung und einer flächenspezifisch angreifenden, also bevorzugt wirkenden Laugenätzung kann die Reproduzierbarkeit der „etch-pit“-Bildung unmittelbar gezeigt werden. Die verwendeten  $KOH$ - und  $NaOH$ -Lösungen verschiedener Konzentrationen tragen die Siliziumoberfläche bevorzugt längs (111)-Ebenen ab wegen der sehr geringen Angriffsgeschwindigkeit senkrecht zu diesen dichtest belegten Ebenen im Vergleich zu anderen kristallographischen Richtungen.

<sup>1</sup> W. C. DASH, J. appl. Physics **27** (1956) 1193; **29** (1958) 228, 736.

<sup>2</sup> F. L. VOGEL, W. G. PFANN, H. E. COREY und E. E. THOMAS, Phys. Rev. **90** (1953) 489.

<sup>3</sup> A. SEEGER, Theorie der Gitterfehlstellen, in Handbuch der Physik, Band VII, Teil 1, Kristallphysik I, herausgegeben von S. Flügge, Springer-Verlag 1955.

Wenn wir also eine auf Gruben geätzte Oberfläche mit einer dieser Laugen weiterbehandeln, so weiten sich die Gruben zu gut entwickelten (111)-Bodenflächen aus. Ist die „etch-pit“-Bildung ein reproduzierbarer Vorgang, dann muß auf diesen (111)-Flächen eine daraufhin durchgeführte Säureätzung von neuem Gruben ausbilden. In allen untersuchten Fällen konnte das bestätigt werden (Abb. 1).

Die Nachweisempfindlichkeit der Versetzungen, die die Oberfläche unter einem nicht zu ungünstigen Winkel durchstoßen, kann durch



Abb. 1. Angeätzte Siliziumoberfläche nach einer Behandlung mit Säure (Ausbildung von Ätzgruben), mit KOH (Ausweitung der Ätzgruben) und schließlich wieder mit Säure. Die Entstehung sekundärer Ätzgruben in der Mitte der primären ist deutlich zu erkennen. 180fache Vergrößerung

Belichtung während des Ätzens bedeutend gesteigert werden, da es sich gezeigt hat, daß in diesem Falle die Ätzgruben stärker ausgebildet und damit leichter erkennbar werden. In vielen Fällen ändert sich dabei der Mechanismus der Säureätzung: die nicht bevorzugende Ätzung geht in eine bevorzugende über. In Abb. 2 kann in den Gruben die Ausbildung der (111)-Flächen gut beobachtet werden. Ferner ist es möglich, andere Kristallstörungen, wie etwa Zwillingsbildungen, sichtbar zu machen, da die Säure die verschieden orientierten Bereiche nun auch verschieden stark anätzt.

## Diskussion

Das zum Nachweis der Versetzungen dienende Säuregemisch wirkt wegen des nicht bevorzugenden Angriffs polierend, insbesondere in weniger stark mit Essigsäure verdünnter Lösung. Das Silizium wird dabei durch die Salpetersäure in einen oxydierten Zustand übergeführt und dann durch die Fluorionen nach der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung aufgelöst<sup>4</sup>

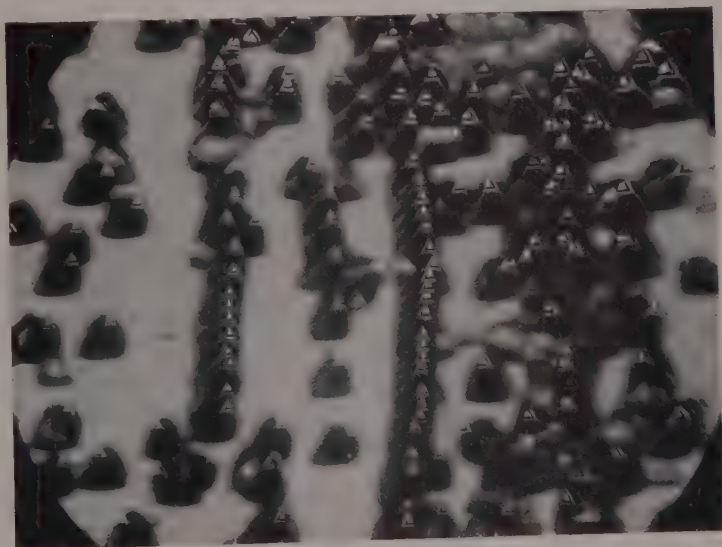
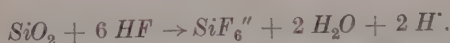


Abb. 2. Ätzgruben auf einer mit der von DASH<sup>1</sup> angegebenen Säurelösung behandelten Siliziumoberfläche. Während des Ätzens wurde schwach beleuchtet. Scharfeinstellung auf die (111)-Flächen in den Ätzgruben. 180fache Vergrößerung

Der nichtbevorzugende Ätzcharakter kann darauf zurückgeführt werden<sup>5</sup>, daß die primär gebildete Oxydschicht den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die Ätzreaktion bedingt. Die Diffusions-

<sup>4</sup> PEI WANG, *Sylvania Technologist* **11** (1958) 50–58.

<sup>5</sup> G. A. WOLFF, J. M. WILBUR, jr. und J. C. CLARK, *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **61** (1957) 101–106.



vorgänge in der aufzulösenden Oxydschicht von an der Reaktion aktiv beteiligten Ionen, Elektronen oder Defektelektronen verlaufen viel langsamer als die Reaktion an der Phasengrenzfläche zwischen Silizium und dem Oxyd. Da sich energetische Unterschiede der verschiedenen kristallographischen Flächen nicht mehr auswirken können, wird die Oberfläche gleichmäßig abgetragen und eingeebnet. Es müssen wohl schon stärkere strukturelle Störungen vorliegen, wie sie die Versetzungen darstellen, daß die Ätzgeschwindigkeit noch beeinflußt werden kann. Stärkere Oxydschichten müßten demnach die Ausbildung der Ätzgruben behindern oder gar unterbinden. Dieser Effekt kann bei sehr niederohmigem, p-leitendem Material beobachtet werden: es zeigt oft farbige Anlaufschichten, also Oxydschichten beachtlicher Dicke, und keine Ätzgruben mehr.

Um die Durchstoßpunkte der Versetzungen nachweisen zu können, ist es also erforderlich, den Einfluß der Deckschichten weitgehend zu beseitigen. Offensichtlich gelingt das durch die Beleuchtung während des Ätzens. Nach der obigen Reaktionsgleichung ist es denkbar, daß zur Auflösung der Oxydschicht eine Belieferung mit Defektelektronen dienlich sein kann, da die angreifenden Fluorionen entladen werden müssen<sup>6</sup>. Durch Belichtung entstehen in den oberflächennahen Bereichen des festen Materials Elektronen-Defektelektronenpaare, von denen letztere durch Rekombination mit den Elektronen der Fluorionen zur Steigerung der Auflösungsgeschwindigkeit beitragen können. Experimentell wird eine sehr heftige Zunahme der Ätzwirkung festgestellt, die bei stärkerer Beleuchtung zu einer Aufrauhung der Oberfläche führt.

Wenn auch die einzelnen Reaktionsschritte noch nicht geklärt sind, so kann doch gesagt werden, daß die Wirkungsweise der Ätzlösung als Nachweismittel für Versetzungen nicht auf ihrem nicht bevorzugenden Ätzcharakter beruht. Es wird vielmehr die Eigenschaft des Materials überdeckt, im gestörten Gitterbereich Ätzgruben ausbilden zu können. Welche Rolle Störstoffe im Halbleitermaterial selbst spielen können, wie zum Beispiel Sauerstoff<sup>7</sup>, kann noch nicht abgeschätzt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung darf also bejaht werden. Die Ergebnisse der Grubenzählung zur Ermittlung der Versetzungsdichte scheinen reell zu sein, unter der Bedingung, daß störende

<sup>6</sup> D. A. MASON and D. F. TAYLOR in Progress in Semiconductors Vol. 3, S. 96, herausgegeben von A. T. Gibson, London, Heywood & Company Ltd. 1958.

<sup>7</sup> R. A. LOGAN and A. J. PETERS, J. appl. Physics 28 (1957) 1419.

Oberflächendeckschichten vermieden werden (z. B. durch Beleuchtung) und mit der Einschränkung, daß noch ungeklärte Einflüsse von Störstoffen Fehlermöglichkeiten liefern können. Hauptursache für die Diskrepanz der Werte der durch das Ätzen ermittelten Versetzungsdichten und der auf andere Art gewonnenen ist wohl die Tatsache, daß alle Versetzungslinien, die die Oberfläche unter einem ungünstigen Winkel schneiden, durch Anätzen nicht mehr sichtbar gemacht werden können.

G. GREGER

Standard Elektrik Lorenz AG, Bauelementewerk SAF Nürnberg

## Buchbesprechungen

**La Constitution des Molécules.** Von J. BARRIOL. Gauthier-Villars, Paris 1958.  
258 Seiten. Preis: 2.205 ffr.

Das Buch behandelt die chemische Bindung auf quantentheoretischer Grundlage. Bereits das erste Kapitel über die Elemente der Wellenmechanik zeugt von dem didaktischen Geschick des Verfassers. Ausgehend von den DE BROGLIE-Wellen und von HEISENBERGS Unschärferelation wird die SCHRÖDINGER-Gleichung besprochen, und zwar an Hand der Durchrechnung einfacher Beispiele und der Besprechung der Eigenschaften des HAMILTON-Operators. In den nächsten drei Kapiteln wird der Aufbau der Atome sowie die heteropolare und die homöopolare Bindung ( $H_2^+$ -Ion,  $H_2$ -Molekül, andere zweiatomige Moleküle, gerichtete Valenzen) behandelt. Im Kapitel über experimentelle Daten wird zunächst die Bindungsenergie definiert und es werden Zahlenwerte von Bindungsenergien, Kernabständen, Kraftkonstanten, Elektronegativitäten, Ionenradien sowie über den ionischen Charakter von Bindungen angegeben. Das folgende Kapitel über die Mesomerie ist das Kernstück des Buches (Resonanz in konjugierten und aromatischen Systemen. Fulven, Azulen, Amide, freie Radikale, Farbe und Konstitution, etc.). Die restlichen Kapitel behandeln die Struktur von Komplexen (Metallkarbonyle, magnetische Eigenschaften etc.), die Methode der Molekülzustände, Strukturprobleme des festen Körpers und die metallische Bindung sowie zwischenmolekulare Bindungen (Wasserstoffbrücken, nichtassoziierende Flüssigkeiten). In diesem letzten Kapitel wird eine Gleichung (41,6) aufgestellt, die die Verdampfungswärme  $L$ , die Oberflächenspannung  $A$  und die Dichte  $d$  sogenannter indifferenten Flüssigkeiten in Beziehung setzt:  $48 \sqrt{3} N_L = M d^2 (L/A)^3$ . Für Algon und  $CCl_4$  ergibt sich die richtige Größenordnung für die LOSCHMIDTSche Konstante  $N_L = 15$  bzw.  $25 \cdot 10^{23}$  Teilchen/mol. Für die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen ergibt diese Theorie 0,25 bzw. 1,35 kcal/mol.

In fünf Anhängen werden behandelt: Der LAPLACE-Operator in krummlinigen Koordinaten, die Bedingung, daß der HAMILTONsche Operator ein HERMITIScher ist, die Methode des LAGRANGESchen Faktors, die Struktur der Elektronenzustände des Kohlenstoffatoms, sowie die Natur der Molekülzustände, mit denen der metallische Zustand beschrieben wird. Der Text wird durch viel eingestreute instruktive, zum Teil numerische Übungsaufgaben bereichert.

Für eine Neuauflage dieses nützlichen Buches wäre zu wünschen: Eine stärkere Berücksichtigung molekülspektroskopischer Daten, namentlich von Ergebnissen der Elektronen- und Kern-Resonanz- sowie der Infrarot-Spektroskopie. Eine modernere Behandlung der Wasserstoffbrückenbindung (der Ver-

fasser berechnet nur die elektrostatische Dipol-Dipolanziehung und berücksichtigt nicht die Abstoßungs-, Dispersions- und quantenmechanischen Kräfte in einer Energiebilanz). Eine geringere Druckfehlerdichte. — Die didaktisch und stilistisch meisterhafte Darstellung läßt gelegentlich den Wunsch nach einer größeren Ausführlichkeit offen.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, daß dies vorzügliche Buch eine große Verbreitung im französischen Sprachraum finden wird. Es kann jedermann wärmstens zur Lektüre empfohlen werden.

*Ernst Lippert, Stuttgart*

**Austauschadsorption in Theorie und Praxis**, Allgemeiner Teil. Von ROBERT GRIESBACH. 450 Seiten, 164 Abb., 1957, Akademie-Verlag Berlin. DM 58,—.

Bei R. GRIESBACH als Autor war es von vornherein zu erwarten, daß die Praxis der Austauschadsorption und die historische Entwicklung der Ionenaustauscher eine vorzügliche Darstellung fand. Auch daß die chemischen und physikalischen Grundlagen der Austauschadsorption gut gebracht würden, war selbstverständlich. Staunen erweckt aber die Reichhaltigkeit des mitgeteilten Materials, die auch die Grundlagenforschung in weitem Umfang berücksichtigt. Der Reichtum des Inhalts wird durch die ausführlichen Literaturzitate noch vermehrt. Dabei ist die Literatur bis etwa 1953 vorzüglich wiedergegeben, von dann ab finden sich, was verständlich ist, einige Lücken. Der Text behandelt nach einem Überblick zunächst die Herstellung der Ionenaustauscher, wobei G. NAUMANN die Kunstharzaustauscher bearbeitete, dann die Gesetzmäßigkeiten des Ionenaustausches und seine Besonderheiten und schließlich die Ionenaustauscher für besondere Zwecke, dabei auch für katalytische Reaktionen, sowie die Prüfmethode. Daß der kurze Abschnitt über Ionenaustauschermembranen in seinem Inhalt und in der theoretischen Einführung etwas gegen die anderen Abschnitte zurückfällt, hat wenig zu bedeuten gegenüber dem vorzüglich gelungenen Gesamtwerk.

*Ulrich Hofmann*

**Gas-Chromatographie**. Von A. I. M. KEULEMANS. Deutsche Ausgabe, übersetzt und mitbearbeitet von E. CREMER, 224 Seiten mit 103 Abbildungen und 26 Tabellen. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1959. Preis: DM 24,—.

Der Verfasser ist sich der Schwierigkeit bewußt, über die noch junge und damit weitgehend unfertige Methode der Gaschromatographie, und dies trifft besonders für die praktisch wichtige Gas-Flüssigkeitschromatographie zu, ein Buch zu schreiben. Das große Interesse, das dieser Methode gerade in letzter Zeit wegen ihrer vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten entgegengebracht wird, ergibt jedoch die Notwendigkeit, in einer zusammenfassenden Arbeit den Stand der gaschromatographischen Methoden zu behandeln. Besonders die zahlreichen Benutzer gaschromatographischer Geräte werden für die vielen Anregungen und Hinweise, wie z. B. für die Erörterung der Vor- und Nachteile der Unterdruckgaschromatographie oder der qualitativen und quantitativen Analyse mit Hilfe dieser Methode, dankbar sein.

Die Übersetzung von berufener Seite ist vortrefflich gelungen, die Bearbeitung auf den neuesten Stand ist aber nur mangelhaft. Die neuen in der Gaschromatographie verwendeten Detektoren oder auch die GOLAY-Kapillaren kommen auf alle Fälle nicht auf einen ihrer Bedeutung entsprechenden Raum, jedoch ein ausreichendes Literaturverzeichnis entschädigt für diesen Mangel.

Nach einem allgemein einleitenden Kapitel über Chromatographie im allgemeinen und Gaschromatographie im speziellen sowie den Definitionen wird in 3 weiteren etwa je 34 Seiten langen Kapiteln die analytische Anwendung, die Gaschromatographie-Apparaturen und die allgemeine Theorie der chromatographischen Trennungen beschrieben. Kleinere Kapitel folgen über den festen Träger und die stationäre Flüssigkeit sowie über die bewegte Phase. Zusätzlich wird in einem kleinen Abschnitt auf die Bestimmung von Lösungsparametern mit Hilfe der Gaschromatographie eingegangen. Sehr nützlich dürfte der Anhang I sein, in dem eine Auswahl von stationären Flüssigkeiten, wie sie in der Gaschromatographie verwendet werden, beschrieben stehen.

Sehr zu empfehlen für alle Benutzer von Gaschromatographiegeräten und für alle, die sich mit der Absicht tragen, sich der gaschromatographischen Methode zuzuwenden.

*E. König*

**Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.** Herausgegeben vom Gmelin-Institut. System Nr. 15, Silicium, Teil C: Organische Silicium-Verbindungen (Mitarbeiter des Bandes: GERHARD HANTKE, ULRICH KRÜCKER und GERO HUSCHKE). Verlag Chemie, Weinheim Bergstraße, 1959. XII und 501 Seiten mit 41 Abbildungen. Preis: DM 281,—.

Der Band Silicium, der jetzt zu erscheinen beginnt, wird mit dem sehr interessanten Teil über organische Silicium-Verbindungen eröffnet. Darunter werden hier nicht nur Stoffe mit Si-C-Bindungen verstanden, sondern zusätzlich auch Kieselsäure-Ester. Für die anorganische Chemie ist damit ein besonders aktuelles und lebendiges Gebiet in seinem Stande bis 1953 erschöpfend dokumentiert worden. Es versteht sich, daß auch Materialien hoher technischer Bedeutung, insbesondere die Silikone und ihre verschiedenen Verarbeitungsformen, hier erfaßt wurden. Der Physikochemiker kommt insofern vielleicht weniger auf seine Rechnung (von DM 281,—!), als weite Teile des Gebietes noch im Stadium der präparativen Entwicklung stecken. Was an physikalisch-chemischen Methoden zur Strukturermittlung auf diese Verbindungen angewandt wurde, ist natürlich verzeichnet. Anders steht es bei den Polyoxysilanen, bei denen ja gerade die physikochemischen Eigenschaften die Grundlage der technischen Verwendbarkeit bilden. Die Chemie und Technologie dieser Stoffe, die etwa 20% des Buches füllt, ist deshalb stark mit physikalischem Material durchsetzt. Man darf nun auf die übrigen Teile, insbesondere die Silikate, gespannt sein.

*G.-M. Schwab*



# The Optical Rotatory Dispersion of Pulegone Oxide

By

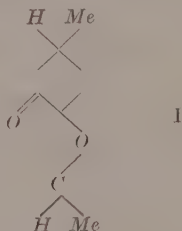
M. K. HARGREAVES

Queen Elizabeth College, University of London, London W. 8.

(Received 26. 5. 59)

## Abstract

The optical rotatory dispersions of solutions of pulegone oxide in the visible region show wide variations; these variations cannot, at present, be simply correlated with any other property of the solutions.



Pulegone oxide (3-methyl-6-epoxyisopropylidenecyclohexanone, I), prepared as a synthetic intermediate, is found to have an interesting rotatory dispersion in the visible region. This compound, which can exist in *cis-trans* isomeric forms (the crystalline variety has been reported to change slowly into a liquid form<sup>1</sup>), shows changes of rotation in different solvents (Table 1) which presumably do not correspond to the isomeric change since the original material may be recovered from solution.

The rotatory power and the rotatory dispersion as exemplified by the dispersion ratio  $|\alpha|_{4358}/|\alpha|_{5461}$  do not appear to depend on a simple function of any other property (Table 2), refractive index, dielectric constant, dipole moment or density (cf. 3-methylhexane<sup>2</sup>);

<sup>1</sup> N. PRILEJAEV, Bull. Soc. Chim. 41 [4] (1927) 687.

<sup>2</sup> B. C. EASTON and M. K. HARGREAVES, J. chem. Soc. [London] (1959) 1413.



Table 1. *Specific Rotatory Powers of Pulegone Oxide in Various Solvents*

Solvent	c*	t °C	e = 2 dm.      Wave length A. U.							[ $\alpha$ ] <sub>4358</sub> [ $\alpha$ ] <sub>5461</sub> †	
			6438	5893	5780	5461	5086	4800	4678	4358	
CHCl <sub>3</sub>	10	25.5 37.5	+ 4.7 —	+ 5.2 —	+ 5.7 7.5	+ 7.2 8.7	+ 11.0 —	+ 13.6 —	— —	+ 20.8 24.1	2.91 2.76
Acetic acid	10	24.8 38.8 58.3	3.1 — —	— — —	4.3 6.0 8.2	5.8 7.7 10.2	8.8 10.7 —	10.9 13.5 —	12.3 15.0 —	17.5 20.8 25.2	2.99 2.70 2.48
Benzene	10	24.8 38.8 59.6 67.8	10.5 11.1 — —	— — — —	14.0 14.8 16.2 16.9	16.7 17.9 19.4 20.0	21.6 22.9 — —	26.6 28.6 — —	28.9 31.1 — —	39.6 40.8 42.8 44.0	2.37 2.27 2.21 2.20
Dioxan	10	25.5 39.2 59.2 66 94.5	8.9 12.5 — — —	— — — — —	11.4 — 14.5 15.3 17.9	13.8 — 17.3 18.1 20.5	17.7 19.1 — — —	21.4 22.9 — — —	23.5 25.1 — — —	36.6 — 37.5 38.8 —	2.65 — 2.20 2.15 —
n-heptane	10	25.5 39.2 55.2 68.3	12.8 13.3 — —	15.6 — — —	16.3 17.8 19.6 19.8	18.7 20.7 22.1 22.8	23.0 24.7 — —	27.0 29.5 — —	28.8 32.0 — —	37.1 40.5 42.8 44.4	1.91 1.96 1.94 1.95

Table 1 (Continued)

Solvent	c*	t °C	e = 2 dm. Wave length A. U.							$[\alpha]_{4358}^{\dagger}$ $[\alpha]_{5461}^{\dagger}$
			6438	5893	5780	5461	5086	4800	4678	4358
Water	10	25.5	—	—	0.1	0.1	—	—	—	29.0
Homogeneous		48.8	—	6.4	6.9	8.5	—	—	—	—
		81.4	—	—	9.6	11.7	—	—	—	—
<i>H.CO.NH.Me</i>	10	25.7	1.1	—	2.3	3.4	5.5	8.1	9.6	15.0
		36.3	1.6	—	3.2	4.1	6.1	9.4	10.3	16.4
		56.3	—	—	4.4	5.6	—	—	—	19.0
		67.0	—	—	5.1	6.4	—	—	—	20.6
		25.7	—	—	2.3	3.3	—	—	—	—
Ethanol	10	25.4	2.2	—	3.4	4.4	6.3	8.2	9.3	14.8
		36.0	—	—	4.1	5.3	—	—	—	16.0
		47.5	—	—	5.1	6.4	—	—	—	17.8
		57.5	—	—	6.0	7.4	—	—	—	19.8
<i>n</i> -butylether	10	25.3	9.4	—	12.4	14.7	18.3	22.4	24.3	30.8
		36.3	10.2	—	13.4	15.8	19.9	24.8	—	32.9
		55.8	—	—	15.1	17.8	—	—	—	36.2
		65.7	—	—	15.9	18.7	—	—	—	37.7
		94.6	—	—	17.8	20.3	—	—	—	41.2

\* c values corrected for the expansion of the solution.

† calculated before "rounding off" the rotations given in the table. The values given are for the oxide derived from

121\*  
(+)- pulegone.

it seems possible therefore that more than one factor may be responsible for the variations of the rotatory dispersion.

One interesting feature is the marked effect of water which gives almost zero rotation in the usual visible region. Acetic acid, on the other hand, has a similar effect to ethanol. In general the rotatory powers in solvents containing hydrogen "free to bond" are lower than in other solvents chloroform may be placed in the "bonding" category as in other cases<sup>3</sup>.

An examination of the ultra-violet absorption spectrum gives: Solution in *n*-hexane (0.003 g.mols./l)  $\lambda_{\max}$  3030 A.U.,  $\epsilon_{\max}$  29

water (0.003 g.mols./l)  $\lambda_{\max}$  2860 A.U.,  $\epsilon_{\max}$  45

These figures are comparable with those observed for acetone<sup>4</sup> ( $\lambda_{\max}$  2790 A.U.,  $\epsilon_{\max}$  14.8 in *n*-hexane and  $\lambda_{\max}$  2645 A.U.,  $\epsilon_{\max}$  17.4 in water). The form of the absorption in the 2000 A.U. region is also altered though the peak was not observed (with  $c = 0.0003$  g.mols./l). For the purpose of the calculation of Drude equations it is possible to allot an absorption wave-length of 1900 A.U. (corresponding to the absorption of the ethereal oxygen) both for the aqueous solution and for the solution in *n*-heptane. In the Drude equation:

$$[\alpha] = A/(\lambda^2 - \lambda_A^2) + B/(\lambda^2 - \lambda_B^2)$$

where  $A$  refers to the absorption band at ca. 3000 A.U. and  $B$  to that at about 2000 A.U. It is found that values of  $A$  (calculated from  $\lambda = 5461$  and 4358 A.U.) are rather similar in heptane and in water (2.8, 2.0) whilst those of  $B$  differ widely (1.3, -2.4). This suggests that the main effect, from the rotatory point view, operates through the shorter wave-band. On the other hand the absorption spectrum shows that the solvent, in this case, has a considerable effect on the absorption of the carbonyl group. Whatever may be the cause of this difference in absorption it is clear that it must affect the rotatory dispersion. The Drude analysis shows, however, that the direct effect of the change in absorption wavelength is insufficient to explain the rotatory dispersion; as is often the case.

The rise in the rotatory power of the homogeneous pulegone oxide, and of its solutions, with increase of temperature is to be contrasted

<sup>3</sup> M. K. HARGREAVES, J. chem. Soc. [London] (1954) 1233.

<sup>4</sup> A. GILLAM and E. S. STERN, "An Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy", Arnold, London (1954) 50-51.

with the near invariance of solutions of other substances, *e.g.* 3-methylhexane<sup>2</sup> or octan-2-ol<sup>5</sup>. The variations with temperature are too great to be corrected by terms involving refractive index and are not eliminated, or reduced, by the use of *rotivity* since they are in the opposite sense. Thus the changes must involve  $\beta$  in the fundamental equation for rotatory powers<sup>6</sup>. This implies (a) that the polarizability of the molecule is influenced by temperature to a large extent, or (b) that increasing the temperature causes the disruption of some complex, or (c) that the proportions of the conformations of the molecule are influenced by temperature and that the rotatory powers of the conformations are sensibly different.

Table 2. *Rotatory Powers of Solutions of Pulegone Oxide (c = 10) and the Physical Properties of the Solvent*

Solvent	[ $\alpha$ ] 25.5° $\lambda = 5461$ A. U.	[ $\alpha$ ] 4358 [ $\alpha$ ] 5461	Properties of Solvent at 20°C. (Standard Tables)			
			$n_D$	$\epsilon$	$\mu$	$d_4$
Water	0.1	29.5	1.3330	20.4	1.85	0.9982
<i>H.CO.NH.Me</i>	3.4	4.46	1.4310*	190.5	—	0.9976
Ethanol	4.4	3.33	1.3614	24.3	1.68	0.7893
Acetic Acid	5.8	2.99	1.3716	6.15	0.83	1.049
None	6.3	—	—	—	—	1.017
Chloroform	7.1	2.91	1.4486	4.8	1.15	1.489
Dioxan	13.8	2.65	1.4224	2.21	0.45	1.034
<i>n</i> -Butylother	14.7	2.10	1.3993	3.06	1.22	0.7689
Benzene	16.7	2.38	1.5011	2.28	0.0	0.8794
<i>n</i> -Heptane	18.7	1.98	1.3877	1.92	0.0	0.6838

\*at 25°, a approximate extrapolated value.

(a) The rotatory behaviour cannot be explained simply in terms of variations of polarizability since it does not follow the order of the dielectric constant of the solutions (Table 2).

(b) The existence of complex structures can sometimes be shown by comparing the effect of temperature with that of different solvents, *e.g.* in the case of tartaric acid<sup>7</sup>. In contrast to the behaviour of tartaric

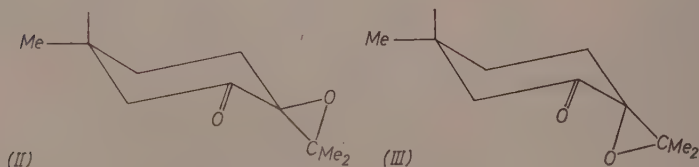
<sup>5</sup> M. K. HARGREAVES, J. chem. Soc. [London] (1953) 2953.

<sup>6</sup> W. J. KAUFMANN, J. E. WALTER and H. EYRING, Chem. Reviews **26** (1940) 375.

<sup>7</sup> M. K. HARGREAVES and P. J. RICHARDSON, J. chem. Soc. [London] (1957) 2260.

acid in this case the effect of increase of temperature and of dilution with "non-bonding" solvents is similar, whilst dilution with "bonding" solvents has the opposite effect. In the solvents with a bonding nature, such as water, the observed behaviour could be explained in terms of actual combination between solute and solvent, which would be broken down by a rise in temperature. Intra-molecular bonding within the active molecule does not provide an explanation since in this case dilution with a "non-bonding" solvent would have the opposite effect to a rise in temperature, which it does not. Comparison of the effect of "bonding" and of "non-bonding" solvents on the rotatory power suggests that polymeric aggregation is also not responsible for the observed behaviour.

(c) Changes in the rotational isomerism of the methyl groups will, at most, produce only a small variation in the rotatory dispersion, since it has been shown that in 3-methylhexane<sup>2</sup> and in octan-2-ol<sup>5</sup> there is only the slightest change in the rotatory power or dispersion with temperature. But conformational changes in the cyclohexane ring may also be expected to occur since the equilibrium between the conformations in other cases, *e.g.* 2-bromocyclohexanone, has been shown to vary quite widely with change of solvent<sup>8</sup>. The compound (I) being derived from (+)-pulegone<sup>9</sup> will be either (II) or (III), each of these stereoisomeric forms having two conformations of the more stable chair type<sup>10</sup>



Lastly the large observed variations in the rotatory power of pulegone oxide cannot be explained in terms of its enolisation in association with bonding solvents in view of the small concentrations of enol found with cyclohexanone<sup>11</sup>.

<sup>8</sup> N. L. ALLINGER and J. ALLINGER, J. Amer. chem. Soc. **80** (1958) 5476.

<sup>9</sup> A. J. BIRCH, Ann. Rep. Chem. Soc. **47** (1950) 192.

<sup>10</sup> O. HASSEL, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **7** (1953) 221.

<sup>11</sup> G. SCHWARZENBACH and C. WITTWER, Helv. chim. Acta **30** (1947) 669.

### Summary

The possible explanations of this behaviour are therefore: (1) loose compound formation between solute and solvent in the case of "bonding" solvents, and (2) the displacement of the equilibrium between the two chair type conformations (or rather less likely between the chair and boat conformations<sup>10</sup>). At present it is not possible to distinguish between these two explanations, but the second may well involve the first. In fact if the conformational equilibrium were independent of chemical bonding then the equilibrium might be expected to follow the dielectric constant; no such relation is observed with the rotatory power of pulegone oxide. Explanations in terms of variations of polarizability only can be eliminated for the same reason. The results (Table 2) do however suggest that the electrical field effect of the solvent on the conformational equilibrium or the polarizability of the solute may become important where the stronger forces are absent.

### Experimental

The pulegone oxide was prepared from pulegone ( $\alpha^{20} = 27.30$ ,  $l = 1$ ,  $\lambda = 5461$ ), by the method due to TREIBS<sup>12</sup>, in 35% yield. It had m.p.  $40.5 - 41^\circ$  (Found  $C$  71.33;  $H$ , 9.56. Calc. for  $C_{10}H_{16}O_2$ :  $C$ , 71.39;  $H$ , 9.58%).

Thanks are due to the Central Research Fund Committee of the University of London for grants.

<sup>12</sup> W. TREIBS, Ber. 66 (1933) 1492. cf. reference 1.



## **Eine neue Methode zum Studium der Chemilumineszenz bei gleichzeitiger Fluoreszenz**

Von

**D. S. BERSIS**

Athen, Acharnon Str., 325

Mit 6 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 1. 6. 59)

Bei der beschriebenen Methode werden die Chemilumineszenz von Reaktionen und die Fluoreszenz der auftretenden Stoffe getrennt bestimmt. Die zu untersuchenden Proben werden pulsierend mit UV-Licht bestrahlt. Vom Emissionsspektrum werden die Chemilumineszenz als kontinuierliche Komponente und die Fluoreszenz als überlagerte Wechselstromkomponente oszillographisch getrennt registriert. Die Methode wird auf einen neuen Fall von Chemilumineszenz angewandt, der sich bei der Einwirkung von Ozon auf Rhodamin B in Amylacetat-Lösung in Form von blaugrüner Chemilumineszenz bei blaugrüner Fluoreszenz beobachten läßt.

### **Einleitung**

Licht erzeugende chemische Reaktionen haben theoretisches und gelegentlich auch praktisches Interesse. Vom theoretischen Standpunkt interessiert die spektrale Verteilung und Abklingung der emittierten Photonen, die uns Aufschlüsse über die molekularen und inneratomaren Veränderungen gibt. Von praktischer Seite wäre wegen vielseitiger Vorzüge an die Ausnutzung derartiger Reaktionen als spezielle Lichtquellen zu denken. Wegen der geringen Quantenausbeute von etwa  $1/300$  ist diese Möglichkeit vorderhand nicht verwirklicht worden.

Der Verfasser hat versucht, durch verschiedene neue Methoden Kriterien der Chemilumineszenz zu studieren und zum tieferen Verständnis dieser Erscheinungen beizutragen. Dabei ließ sich eine Analysenmethode auffinden, die Chemilumineszenz und die Fluoreszenz

trotz gleichartiger äußerer Erscheinung gleichzeitig und getrennt zu verfolgen.

Der Erfolg dieser Methode beruht auf folgendem Sachverhalt: Wie auch schon in der Literatur<sup>1</sup> beschrieben, wird durch kurzzeitiges Unterbrechen der Erregerstrahlung auch die Fluoreszenzstrahlung unterbrochen, während die Chemilumineszenz innerhalb gewisser kleiner Unterbrechungsintervalle als kontinuierlich fortlaufend betrachtet werden kann. Wegen der geringen Abklingzeiten der Fluoreszenzstrahlung von der Größenordnung von  $10^{-8}$  sec ist ein hierdurch erzeugtes Nachleuchten der Fluoreszenz bedeutungslos. Aus der Fluoreszenz-Intensität wird im vorliegenden auf die Konzentration fluoreszierender Reaktionsprodukte geschlossen. Diese Aussage beschränkt sich auf verdünnte Lösungen, wo, wie in der Literatur<sup>3</sup> bereits ausführlich beschrieben, die Konzentrationslöschung nicht merklich auftritt. Die Emission wird, wie auch schon bei anderen Autoren<sup>2</sup>, mit Hilfe eines Oszillographen registriert.

### Die experimentelle Methode

Die vorgeschlagene Methode wird im einzelnen mit Hilfe der in Abb. 1 dargestellten Anordnung durchgeführt. Das Reaktionsrohr ( $D$ ) wird von einer Quecksilberlampe ( $HG$ ) bestrahlt. Von deren UV-Licht durchdringt nur die monochromatische Strahlung der Wellenlänge  $3650 \text{ \AA}$  die Filter  $F_1$  und  $F_2$ . Die durch Chemilumineszenz und Fluoreszenz im Reaktionsrohr erzeugte Emission wird durch den Photostrom-Vervielfacher ( $P. M.$ ) gemessen. Dabei wird die Erregerlinie von  $3650 \text{ \AA}$  durch die Filter  $F_3$ ,  $F_4$  und  $F_5$  vollständig absorbiert. Der Photostrom-Vervielfacher erhält somit überhaupt kein UV-Licht. Die Filter sind nur für den sichtbaren Spektralbereich von  $4000$  bis  $7000 \text{ \AA}$  durchlässig. Zur Erzeugung von Ozon dient ein Siemens-Ozonisator ( $O. R.$ ), der mit  $20 \text{ kV}$  aus einem Hochspannungstransformator betrieben wird. Die zugeführte Luft wird getrocknet, ihre Strömungsgeschwindigkeit kann durch einen Differential-Strömungsmesser ( $K$ ) ständig gemessen werden.

<sup>1</sup> H. T. WITT, Naturwissenschaften **42** (1955) 72.

<sup>2</sup> E. N. HARVEY, Ann. N. Y. Acad. Sci. **49** (1948) 335. — B. STREHLER und E. N. HARVEY, Proc. nat. Acad. Sci. **40** (1954) 11. — E. N. HARVEY, Amer. Scientist **40** (1952) 480.

<sup>3</sup> TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen. S. 230 bis 260. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951.



faktor von 100 erforderlich, der bei maximaler Rückkopplung erreicht wurde. Der Ausgang des Gleichspannungsverstärkers (Push-Pull-Schaltung) erzeugte direkt die senkrechte Ablenkung auf der Oszillographenröhre (Röhre Typ Dumont 5 R P 2 A), welche mit der Maximalspannung von 8 kV arbeitete. Der zweite Kanal (Nr. 2) des Gleichspannungsverstärkers diente zur horizontalen Zeitablenkung im Oszillographen. Er wurde durch einen besonderen Zeitablenkungs-Generator gespeist, der nach einem modifizierten PUELIE-System arbeitete, regulierbar war und im Gebiet sehr niedriger Frequenzen Zeitablenkungen bis zu 10 Minuten erzeugte. Ein Steuergitter der Oszillographenröhre erhielt durch einen Impulsgenerator bekannter Frequenzen Impulse für Markierungen auf der Zeitachse.

### Versuchsdurchführung

Die erregende Quecksilberlampe brennt mit den Halbperioden des Wechselstroms, so daß die Erregerlinie eine Frequenz von 50 Hz besitzt. Während die Fluoreszenz dieselbe Frequenz aufweist, zeigt die Chemilumineszenz eine vergleichsweise kontinuierliche Emission. Im Oszillographen erscheint die Chemilumineszenz, wie das in der Abb. 3 an einem Beispiel gesehen werden kann, scharf gezeichnet am unteren Rand des Signals, während die Fluoreszenz ein schattenhaftes Bild entwirft. Demnach ist also die Ordinatenhöhe des oberen Signalrandes ein Maß für die Summe des aus Fluoreszenz und Chemilumineszenz stammenden Photoelektronenstroms. Vor der photographischen Registrierung des Oszillographenbildes wird die Intensität der Erregerstrahlen derart verändert, daß Fluoreszenz und Chemilumineszenz vergleichbare Intensitäten besitzen.

### Anwendung der Methode auf einen neuen Fall von Chemilumineszenz

Die durch Ozon erzeugte Chemilumineszenz des Rhodamin B (*R. B.*) ist schon lange bekannt und von verschiedenen Autoren bei unterschiedlichen Bedingungen untersucht worden. Als Lösungsmittel wurden bisher unter anderem  $H_2O$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3OH$  und  $(CH_3)_2CO$  benutzt und in der Literatur<sup>4</sup> beschrieben. Von anderen Autoren<sup>5</sup>

<sup>4</sup> N. N. BISWAS und N. R. DHAR, Z. anorg. allg. Chem. **173** (1928) 125.

<sup>5</sup> H. KAUTSKY und O. NEITZKE, Z. Physik. **31** (1925) 60.

wurden auch Siliziumverbindungen als adsorbierende Substanzen verwandt. Besonders hohe Quantenausbeuten erhielt man, wenn Essigsäure oder Benzoesäureester<sup>6</sup> als Lösungsmittel dienten. Die Farbe der Lumineszenz ist gewöhnlich rot, ebenso sind auch die Lösungen rot gefärbt und zeigen eine starke orangefarbene Fluoreszenz. Demgegenüber konnte der Verfasser finden, daß farblose Lösungen der Base Rhodamin B in Essigsäure-Äthylester oder besser -Amylester eine schöne blaugrüne Chemilumineszenz erzeugen, wenn durch die Lösung Ozon geleitet wird. Diese Chemilumineszenz klingt nach einiger Zeit ab. Die Fluoreszenz der Lösungen ist zu Beginn schwach blaßgelb. Auch sie ändert sich nach der Zufuhr von Ozon und erhält einen starken blaugrünen Farbton. Mit der beschriebenen Apparatur läßt sich für diesen Fall die Chemilumineszenz neben der sich gleichfalls ändernden Fluoreszenz messen.

### Darstellung der Lösungen des Rhodamin B

In einem Scheidetrichter werden 0,4 cm<sup>3</sup> einer 10<sup>-2</sup> molaren wäßrigen Lösung des Rhodamin B mit 0,4 g  $\text{NaHCO}_3$  in 4 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 cm<sup>3</sup> Essigsäureamylester geschüttelt. Nachdem die Lösung eine blaßrosa Farbe angenommen hat, läßt man den Inhalt ruhen und trennt dann die Phasen. Die Lösung des Esters wird mit einem trockenen Filter filtriert und in 4 gleiche Teile für 4 Parallelversuche aufgeteilt. Der verwandte Essigsäureamylester war ein Präparat der „Rhone-Poulenc“, Acetate d'Amyle Alimentaire und wurde vor Gebrauch zweifach destilliert.

### Die Messungen

#### 1. Nachweis für das Ausbleiben eines Fluoreszenznachleuchtens

Für das Trennen der Chemilumineszenz von der Fluoreszenz ist es wichtig, daß die Fluoreszenz nicht selbst meßbare Abklingkurven zeigt. Deshalb wird in der Versuchsanordnung die periodische Emission der Fluoreszenz gesondert untersucht, wobei die Zeitachse des Oszillographen auf 0,04 Sekunden bei vollständiger Zeitablenkung eingestellt ist. Der Nachweis wird durch einen Vergleich beigebracht.

<sup>6</sup> D. S. BERSIS, Proc. Athens Academy **24** (1949) 262.



In der Abb. 2 ist die durch Einleiten von Ozon auf Rhodamin B erzeugte Fluoreszenz (untere Kurve) derjenigen des Fluoresceins in Lösung (obere Kurve) gegenübergestellt. Für letzteres ist bekannt, daß beim vorliegenden Zeitmaßstab kein Nachleuchten meßbar wird. Durch den Vergleich der beiden Kurven wird augenscheinlich, daß hier auch das Rhodamin B kein Nachleuchten der Fluoreszenz zeigt. Eine Überlagerung der Chemilumineszenz und der Fluoreszenz ist daher nicht möglich.

## 2. Die Chemilumineszenz der Base Rhodamin B

a) Jetzt wird die Zeitachse des Oszillographen auf 12 Sekunden Zeitablenkung eingestellt. Durch die Probe *R. B.* wird bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 98 cm<sup>3</sup> Luft/min Ozon geleitet. Das

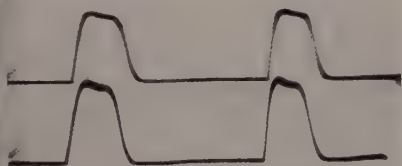


Abb. 2



Abb. 3

Abb. 2. Die Fluoreszenz des Fluoresceins (obere Kurve) im Vergleich mit der Fluoreszenz der Oxydationsprodukte des Rhodamin B (untere Kurve)

Abb. 3. Linearer Anstieg der Chemilumineszenz (als Abstand des unteren Signals zur Abszisse) und der Fluoreszenz (durch die Höhe des Schattens gekennzeichnet) mit der Zeit zu Anfang der Ozondurchleitung. Der Zeitmaßstab (gesamter horizontaler Bereich) beträgt 12 Sekunden

Bild des Oszillographen ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Zu Anfang steigen, wie ersichtlich, die Chemilumineszenz und die Fluoreszenz an, und zwar besteht zwischen beiden eine lineare Funktion.

b) In einem nachfolgenden Experiment wird die Zeitablenkung auf 16 Sekunden festgelegt. Jetzt wird mit der zehnfachen Konzentration des Rhodamin B gearbeitet, wo eine intensive Fluoreszenz nach Beendigung der Ozonzufuhr zu erwarten ist. Die anfängliche Fluoreszenz (siehe Abb. 4) steigt mit dem Einschalten des Ozonstroms (etwa bei der 4. Zeitmarkierung) an und erreicht nach 5 Sekunden, wo der Ozonstrom unterbrochen wird, fast den dreifachen Anfangswert.



Gleichzeitig wird beobachtet, daß die Farbe der Fluoreszenz von blaßgelb auf blaugrün umschlägt.

c) In einem weiteren Versuch wird bei ununterbrochener Zufuhr von Ozon, wie bereits erwähnt, nach längeren Zeiten das Abklingen der Chemilumineszenz verfolgt. Bei den in Abb. 5 dargestellten Experimenten ist die Zeitachse auf 100 Sekunden reguliert. Nach dem

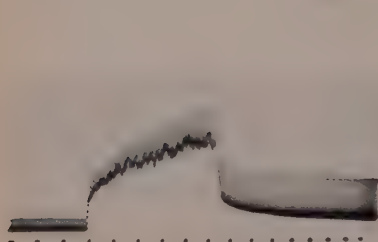


Abb. 4

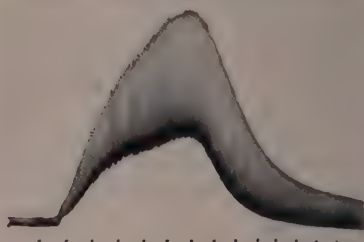


Abb. 5

Abb. 4. Bedeutung der Ordinatenabstände wie in Abb. 3, Zeitmaßstab 16 Sekunden. Nach 4 Sekunden Beginn der Ozonzufuhr, nach weiteren 5 Sekunden Unterbrechen des Ozonstroms

Abb. 5. Bedeutung der Ordinaten wie in Abb. 3. Zeitmaßstab 100 Sekunden, kontinuierliche Ozonzufuhr bis zum Abklingen der Chemilumineszenz

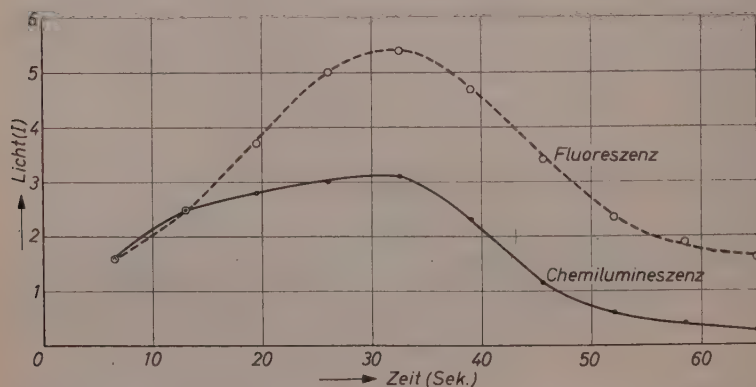


Abb. 6. Getrennte Darstellung der Fluoreszenz- und der Chemilumineszenz-Intensitäten  $I$  (willkürliche Einheiten) nach den Daten der Abb. 5

anfänglichen Anstieg (etwa 2. Zeitmarkierung) fällt die Chemilumineszenz bei anhaltender Ozonzufuhr schließlich (etwa bei der 7. Zeitmarke) ab. Gleichzeitig wird die Fluoreszenz gemessen, die einen ähnlichen Verlauf zeigt. Daraus läßt sich

d) die Zeitabhängigkeit der Fluoreszenz und der Chemilumineszenz getrennt angeben, wie es in der Abb. 6, deren Kurven aus den Daten der Abb. 5 errechnet wurden, geschehen ist.

Der Wert der vorliegenden Untersuchungsmethode zur gleichzeitigen getrennten Bestimmung von Chemilumineszenz und Fluoreszenz wird durch die Abb. 3 bis 6 nachgewiesen. Es ergeben sich für kinetische Probleme chemilumineszierender Reaktionen neue Untersuchungsmöglichkeiten.

## Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen

Von

R. SUHRMANN, G. WEDLER und HANSJÜRGEN HEYNE

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule  
Hannover

Mit 17 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 22. 6. 59)

In einer Ultra-Hochvakuumapparatur werden Nickelfilme von 40 bis 85 Å aufgedampft und die Änderung des elektrischen Widerstandes bei Einwirkung von CO bzw. O<sub>2</sub> untersucht, wobei der Druck in der Apparatur verfolgt und die adsorbierte Gasmenge ermittelt werden.

Die Widerstandszunahme bei der Chemisorption des Kohlenmonoxyds besteht aus einem spontanen und einem mit einem Zeitbedarf verbundenen Anteil, der zu Anfang der ersten Zugabe durch Überlagerung einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Reaktion 2. Ordnung beschrieben werden kann. Nach fortgeschrittener Belegung erfolgt die Widerstandszunahme lediglich nach einer Reaktion 1. Ordnung. In beiden Fällen kann die Kinetik jedoch auch durch die ELOVICH-Gleichung dargestellt werden.

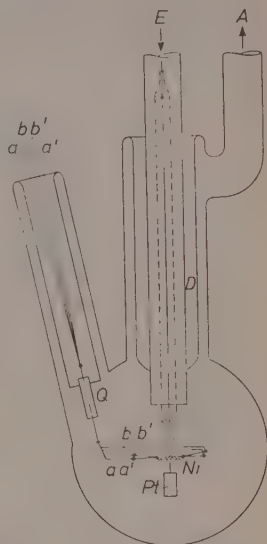
Von einer Belegung  $\Theta = 0,5$  CO-Molekeln pro Oberflächen-Ni-Atom ab ändert sich der Widerstand nur noch unwesentlich, obgleich noch weitere Molekeln irreversibel chemisorbiert werden. Dieses Verhalten kann durch die Annahme gedeutet werden, daß zunächst die Chemisorption über zwei Ni-Atome und ab  $\Theta = 0,5$  über ein Ni-Atom überwiegt. Mit dieser Deutung steht in Einklang, daß zuerst zwei Metallelektronen, dann ein Metallelektron pro CO-Molekel beansprucht werden.

Bei der Chemisorption des Sauerstoffs erfolgt die spontane Widerstandszunahme bis über die monoatomare Belegung hinaus. Ein Zeitbedarf macht sich erst ab  $\Theta \simeq 1$  bemerkbar. Er läßt sich durch Überlagerung einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Reaktion 2. Ordnung beschreiben oder durch die ELOVICH-Gleichung darstellen. Die Elektronenbeanspruchung beträgt bei der Chemisorption des Sauerstoffs 2 Metallelektronen pro O-Atom.

## I. Einleitung

Bei früheren Untersuchungen<sup>1,2</sup> über die elektronische Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxyd bzw. Sauerstoff und aufgedampften Nickelfilmen hatte sich gezeigt, daß der elektrische Widerstand des Films bei Einwirkung der beiden Gase in verschiedener Weise mit der Einwirkungszeit zunimmt. Es wurde vermutet, daß hierbei Platzwechselvorgänge an der Filmoberfläche eine Rolle spielen.

Um diese Vorgänge näher deuten zu können, führten wir Versuche aus, bei denen neben der Widerstandsänderung bei der Adsorption die Druckeinstellung verfolgt wurde, so daß die adsorbierten Mengen in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit bestimmt werden konnten. Hierdurch ist es möglich, die Kinetik der Chemisorption zu untersuchen. Gleichzeitig kann aus der Widerstandsänderung, der Zahl der Metallatome unter einem Quadratzentimeter und der adsorbierten Menge die Zahl der pro adsorbierter Molekel beanspruchten Metall-Elektronen berechnet werden.



## II. Meßmethode

Die bei den Versuchen benutzte Zelle aus Jenaer Duranglas ist in Abb. 1 dargestellt. Der Widerstand des von der Nickelwendel  $Ni$  aus bei  $90^\circ K$  aufgedampften Films von 40 bis  $85 \text{ \AA}$  Schichtdicke wurde nach der Temperung bei  $380^\circ K$  über die Platin-Kontaktfolien  $Pt$  mittels einer WHEAT-STONESchen Brückenordnung gemessen.

Bei der Chemisorption trat das Gas durch  $E$  ein und durch  $A$  aus. Zum Umpumpen des Gases diente der linke Teil der in Abb. 2 als Blockdiagramm dargestellten Apparatur. Zur Kontrolle des Vakuums beim Aufdampfen wurde das Ionisationsmanometer  $IM$ , zur Druckmessung im Umpumpenteil während des Versuches das Pirani-Mano-

Abb. 1. Versuchszelle  
 $E$  Einleitungsrohr,  $A$  Austrittsrohr,  $D$  Dewarteil;  
 $Ni$  Nickelwendel;  $a, a'$ ,  
 $b, b'$  Stromzuführungen;  
 $Q$  Quetschfuß;  $Pt$  Platin-  
 Kontaktfolien mit Zufüh-  
 rungsdrähten (vor und  
 hinter der Zeichenebene)

<sup>1</sup> R. SUHRMANN und K. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 78.

<sup>2</sup> R. SUHRMANN in GARNER, Chemisorption, London 1957, S. 106.

meter  $P$  benutzt. Die Reinheit des Gases sowie sein Druck vor der Zugabe wurde mit einem Massenspektrometer CH3 der Firma Atlas, Bremen, geprüft und ermittelt.

Zur Bestimmung der Nickelmenge der Schichten verwendete man eine spektral-photometrische Methode nach SNELL und SNELL<sup>3</sup>. Kohlenmonoxyd wurde, wie in früheren Arbeiten, aus Calcium-oxalat bei 300° bis 400° C entwickelt, der Sauerstoff aus Barium-peroxyd bei 350 bis 400° C. Die Gase enthielten keine mit dem Massenspektrometer nachweisbaren Verunreinigungen.

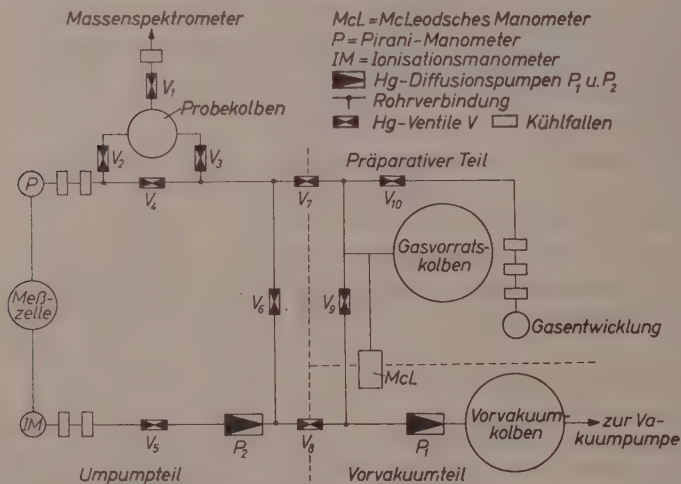


Abb. 2. Meßapparatur im Blockdiagramm

Zur Erzeugung eines Vakuums von  $10^{-9}$  Torr und besser wurde die Apparatur elektrisch bei 300° C ausgeheizt, mit den Hg-Diffusionspumpen  $P_1$  und  $P_2$  auf  $10^{-8}$  Torr gebracht und anschließend mit dem Ionisationsmanometer weiter evakuiert.

Nach dem Aufdampfen und Tempern des Films wurde bei geschlossenen Ventilen  $V_2V_4V_6V_9V_{10}$  (Abb. 2) und geöffneten Ventilen  $V_1V_3V_7$  Gas in den Probekolben gefüllt und der Druck mit dem Membran-Mikromanometer des Massenspektrometers gemessen. Nach dem Schließen von  $V_1V_7V_8$  und Öffnen von  $V_2V_5V_6$  gelangt das Gas auf den Ni-Film und wird mit  $P_2$  unter Vermeidung eines größeren

<sup>3</sup> F. D. SNELL und C. T. SNELL, Colorimetric Methods of Analysis, 3. Aufl. Bd. II, New York 1949, S. 345.

Druckgefälles umgepumpt. Ein etwaiger Gleichgewichtsdruck wird mit dem Pirani-Manometer  $P$  bestimmt.

Nach den Widerstands- und Druckmessungen wird das Gas in den Probekolben gepumpt und sein Druck gemessen. Aus den Druckmessungen lassen sich die irreversibel und reversibel adsorbierten Gasmengen berechnen. Die an den Glaswandungen adsorbierten Gasmengen wurden durch einen Leerversuch ermittelt und in Rechnung gestellt.

### III. Adsorption von Kohlenmonoxyd

#### 1. Meßergebnisse und Deutung der Kinetik

Abb. 3 zeigt die Einwirkung von CO auf einen Ni-Film von 56 Å bei 273°K. Im oberen Teil *a* ist die Widerstandszunahme in Abhängigkeit von der Einwirkungszeit bei verschiedenen Zugaben  $Z_1$

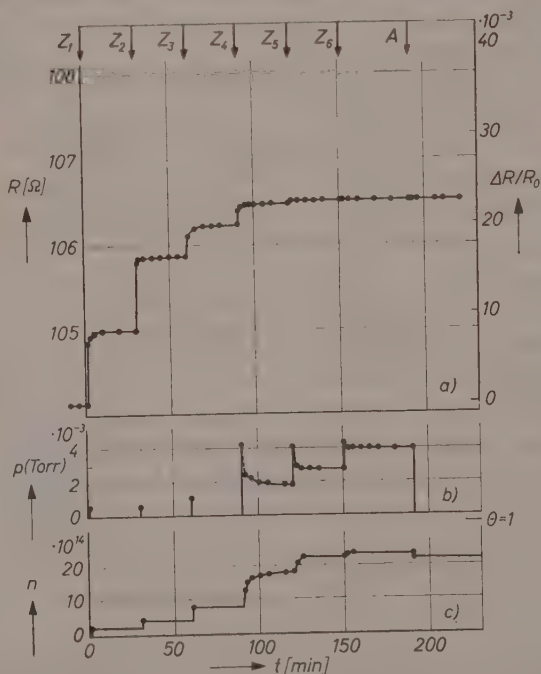


Abb. 3. a) Widerstand  $R$  und relative Widerstandszunahme ( $\Delta R/R_0$ ) bei Einwirkung von CO auf einen Ni-Film bei 273°K, Schichtdicke 56 Å; Abszisse: Einwirkungszeit. b) Druck über dem Film in Torr. c) Belegung  $n$  in Molekeln CO pro Quadratzentimeter Makrooberfläche



bis  $Z_6$  aufgetragen; darunter (b) der in der Apparatur herrschende Druck in Torr; im unteren Teil c die Belegung  $n$  in Molekeln CO pro Quadratcentimeter Makrooberfläche. Bei A wurde abgepumpt. Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Meßpunkte eingetragen; die fortgelassenen streuen nicht stärker als die eingezeichneten.

Wie man aus dem Diagramm b in Abb. 3 ersieht, sinkt der Druck nach den ersten Zugaben  $Z_1, Z_2, Z_3$  innerhalb der Einstelldauer des Pirani-Manometers unter die Meßgrenze ab. Trotzdem schließt sich an die spontane Widerstandszunahme (a) eine mit einem deutlichen Zeitbedarf verbundene an. Diese Erscheinung kann in der Weise erklärt werden, daß ein Teil der auftreffenden Molekeln zuerst nur physikalisch adsorbiert wird, d. h. ohne Elektronenbeanspruchung und dann mit Zeitbedarf in den chemisorbierten Zustand übergeht<sup>4</sup>.

Für den chemisorbierten Zustand diskutiert EISCHENS<sup>5</sup> auf Grund von Infrarotuntersuchungen an adsorbierten CO-Molekeln auf metallischer Unterlage eine lineare Bindung an ein Metallatom und eine brückenförmige Bindung an zwei Metallatome. Nimmt man an, daß auch im vorliegenden Fall diese beiden Bindungsarten vorliegen, so sind für den zeitlichen Übergang in den chemisorbierten Zustand folgende, sich teilweise überlagernde Mechanismen denkbar:

Übergang von physikalisch adsorbierten CO-Molekeln in die linear gebundene Form,

Übergang von physikalisch adsorbierten CO-Molekeln in die brückenförmige Bindung,

Übergang von der linearen in die brückenförmige Bindung,

Übergang von der brückenförmigen in die lineare Bindung.

Die Zahl der maximal bei der betreffenden Gaszugabe zu bildenden Chemisorptions-Komplexe ist für jeden der Teilprozesse proportional der maximalen Widerstandszunahme  $\Delta R_\infty$ . Die Zahl der zur Zeit  $t$  bereits gebildeten Komplexe ist proportional  $\Delta R$ . Ein Maß für die noch zu bildenden ist also  $\Delta R_\infty - \Delta R$ . Für einen nach der 1. Ordnung ablaufenden Prozeß ist daher

$$\log (\Delta R_\infty - \Delta R) = -k_1 \cdot t + \text{const.}, \quad (1)$$

<sup>4</sup> Vgl. hierzu R. SUHRMANN und G. WEDLER, Z. physik. Chem. Neue Folge 10 (1957) 184.

<sup>5</sup> R. P. EISCHENS, W. A. PLISKIN und S. A. FRANCIS, J. chem. Physics 22 (1954) 1786. — R. P. EISCHENS und W. A. PLISKIN, Advances in Catalysis X, S. 2 (1958).

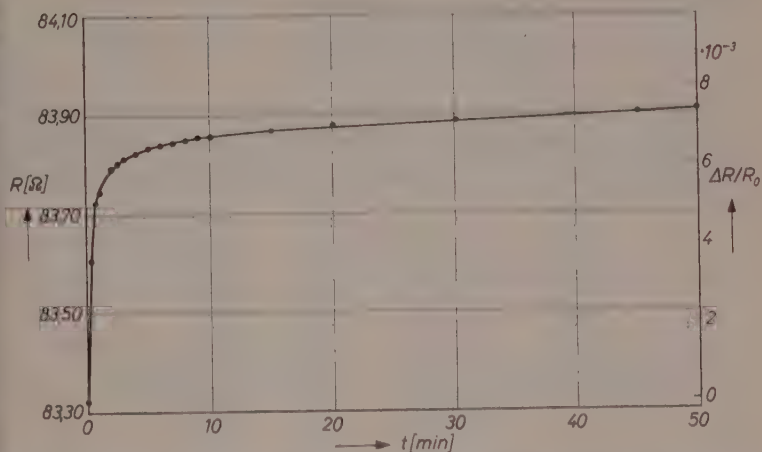


Abb. 4. Zeitliche Widerstandszunahme bei der ersten Zugabe von CO auf einen Film von 85 Å Dicke bei 273° K; irreversibel adsorbierte Menge  $2,0 \cdot 10^{14}$  Moleküle CO pro Quadratcentimeter Makrooberfläche

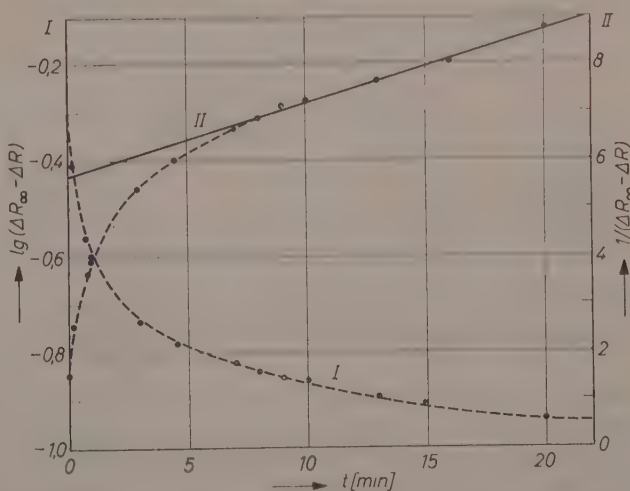


Abb. 5. Bestimmung der Reaktionsordnung für die in Abb. 4 dargestellte Widerstandszunahme ohne Trennung der beiden Teilprozesse

für einen nach der 2. Ordnung ablaufenden

$$\frac{1}{\Delta R_{\infty} - \Delta R} = k_2 \cdot t + \text{const.} \quad (2)$$

Wendet man auf die in Abb. 4 dargestellte Widerstandszunahme nach der ersten Gaszugabe Gl. (1) oder (2) an, so erkennt man aus Abb. 5, daß der *gesamte* Kurvenverlauf weder nach einer Reaktion

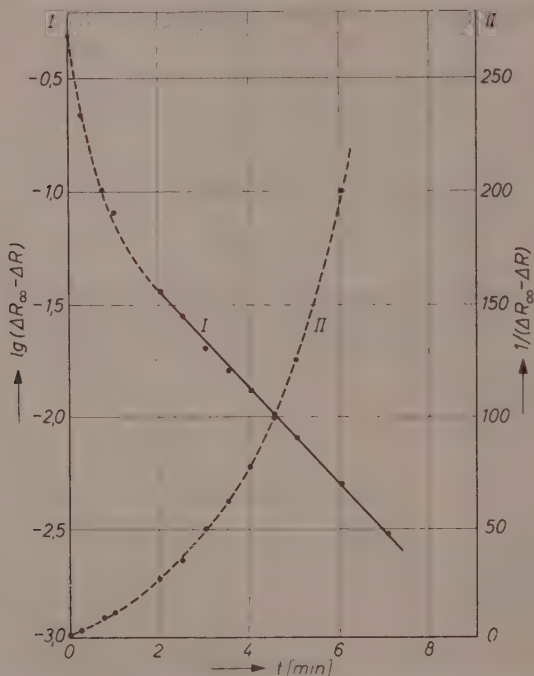


Abb. 5a. Bestimmung der Reaktionsordnung für den anfänglichen Teilprozeß nach Eliminierung des zweiten Teilprozesses (II in Abb. 5)

1. Ordnung (I) noch nach der 2. Ordnung (II) dargestellt werden kann. Jedoch nach 8 Minuten folgen die Meßpunkte einer Reaktion 2. Ordnung. Bringt man nun die durch diesen Vorgang hervorgerufene Änderung nach Extrapolation bis  $t = 0$  von der gesamten Widerstandszunahme in Abzug, so gilt für die restliche Widerstandszunahme bis auf die ersten  $1\frac{1}{2}$  Minuten eine Reaktion 1. Ordnung, wie aus Abb. 5a hervorgeht. Zu Anfang überlagern sich also die beiden

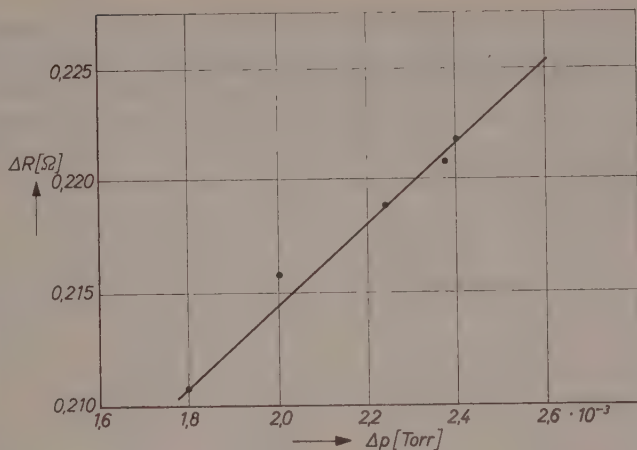


Abb. 6. Zusammenhang von Widerstandszunahme  $\Delta R$  und Druckabnahme  $\Delta p$  bei  $Z_4$  in Abb. 3

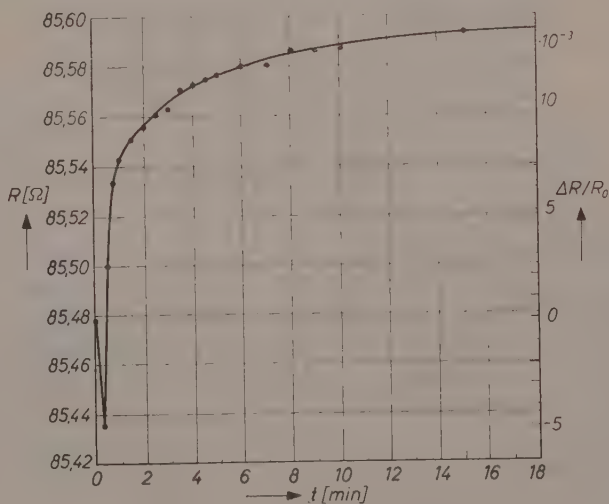


Abb. 7. Zeitliche Widerstandszunahme bei der fünften Zugabe von  $\text{CO}$  auf einen Film von  $85 \text{ \AA}$  bei  $273^\circ \text{K}$ ; irreversibel insgesamt adsorbierte Menge  $18,4 \cdot 10^{14}$  Molekeln  $\text{CO}$  pro Quadratcentimeter Makrooberfläche

genannten Prozesse. Nach 8 Minuten ist der nach Gl.(1) verlaufende abgeschlossen, so daß sich nur noch der nach Gl.(2) verlaufende bemerkbar macht. Der nach Gl.(1) verlaufende Vorgang ist wahrscheinlich der zu Anfang in Betracht kommende Druckausgleich, durch den die momentane physikalische Adsorption sowie die momentane Chemisorption verzögert werden.

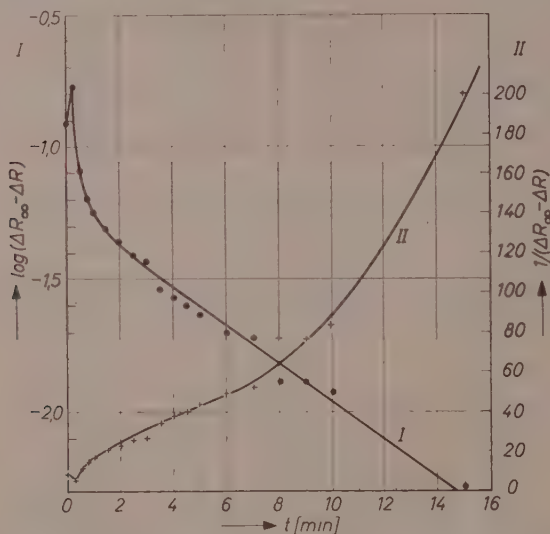


Abb. 8. Bestimmung der Reaktionsordnung für die in Abb. 7 dargestellte Widerstandszunahme

Von der Zugabe  $Z_4$  ab in Abb. 3 b zeigt sich ein Gleichgewichtsdruck, der sich nach einem plötzlichen Druckabfall mit merklichem Zeitbedarf einstellt. Dabei ist die langsame Druckabnahme der langsamen Widerstandszunahme proportional (Abb. 6). Weitere Molekeln können offenbar nur noch adsorbiert werden, wenn durch Platzwechselvorgänge an der Oberfläche für sie Platz geschaffen wird. Ein solcher „Diffusionsvorgang“ sollte einer Reaktion 1. Ordnung gehorchen. Dies ist in der Tat auch der Fall, wie Abb. 8, Kurve I zeigt, die sich auf die in Abb. 7 dargestellte Widerstandszunahme bezieht.

Worin diese letzteren Vorgänge bestehen, erkennt man, wenn man die relative Widerstandszunahme als Funktion der aus Abb. 3 c entnommenen Belegung aufträgt. An Abb. 9 ist dies für zwei Versuche

geschehen. Man sieht, daß durch die Zugabe  $Z_4$  nur noch eine geringfügige Widerstandszunahme hervorgerufen wird, obgleich die Zahl der irreversibel adsorbierten  $CO$ -Molekeln stark anwächst. Das Entsprechende gilt für die Zugaben  $Z_5$ ,  $Z_6$  und  $Z_7$ .

Der Endwert der Widerstandszunahme ist bereits bei einer Belegung von  $\theta \cong 0,5$   $CO$ -Molekeln pro  $Ni$ -Oberflächenatom erreicht (Rauheitsfaktor 2,2)<sup>6</sup>. Dies deutet darauf hin, daß bis zu  $\theta = 0,5$  ein beträchtlicher Teil der chemisorbierten  $CO$ -Molekeln in Brückenform an zwei  $Ni$ -Atome gebunden ist. Die weitere Chemisorption erfolgt offenbar in der Weise, daß die Brückenbindung in eine lineare übergeht, wodurch weitere Plätze für lineare Bindungen frei werden. Die Zahl der beanspruchten Elektronen, d. h. der Widerstand bleibt hierbei ungeändert.

## 2. Elektronenbeanspruchung

Diese Überlegungen werden bestätigt, wenn man die Elektronenbeanspruchung  $\beta$  einer  $CO$ -Molekel berechnet<sup>6,7</sup>. Ist  $Z$  die Zahl der  $Ni$ -Atome unter

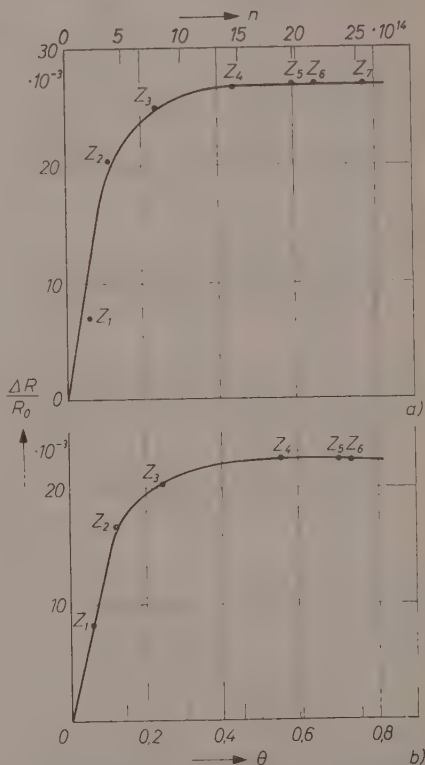


Abb. 9. Relative Widerstandszunahme bei 273°K in Abhängigkeit von der Belegung mit  $CO$ -Molekeln; a) Schichtdicke 85 Å; b) 56 Å (Abb. 3);  $n$  in Molekeln  $CO$  pro Quadratzentimeter Makrooberfläche

<sup>6</sup> R. SUHRMANN, G. WEDLER und G. KRÜGER, Z. physik. Chem. Neue Folge 16 (1958) 132. — Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 155.

<sup>7</sup> Vgl. R. SUHRMANN, G. WEDLER und D. SCHLIEPHAKE, Z. physik. Chem. Neue Folge 12 (1957) 128. — C. VAN HEERDEN und P. ZWIETERING, Proc. Amsterdam, Ser. B. 60 (1957) 160. — R. SUHRMANN, G. WEDLER und H. GENTSCH, Z. physik. Chem. Neue Folge 17 (1958) 350.



Tabelle 1. Elektronenbeanspruchung  $\beta$  bei der Chemisorption von Kohlenmonooxyd an Nickelfilmen von 273°K

Nr.	Schicht- dicke	Z Atome unter 1 cm <sup>2</sup>	$(\Delta n_{\infty})_d$ in Molekeln/cm <sup>2</sup>	$(\Delta R_{\infty})_d$ $R_g$	$\beta_d$	$\Delta n_{\infty}$ in Molekeln/cm <sup>2</sup>	$\Delta R_{\infty}^+$ $R_{\infty}$	$\beta$	Autor
1	85 Å	$7,8 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{14}$ $2,5 \cdot 10^{14}$ $1,9 \cdot 10^{14}$ $6,9 \cdot 10^{14}$ $5,1 \cdot 10^{14}$ $2,4 \cdot 10^{14}$ *	7,1 12,7 4,0 1,7 1,1 —	1,7 2,4 1,0 0,11 0,10 —	$2,0 \cdot 10^{14}$ $4,5 \cdot 10^{14}$ $6,4 \cdot 10^{14}$ $13,3 \cdot 10^{14}$ $18,4 \cdot 10^{14}$ $20,8 \cdot 10^{14}$ *	7,1 19,8 23,8 25,5 26,6 26,6*	1,7 2,1 1,8 0,89 0,68 0,60*	H. J. HEYNE, Dipl. Arbeit, Hannover 1959
2	56 Å	$5,2 \cdot 10^{16}$	$2,0 \cdot 10^{14}$ $2,0 \cdot 10^{14}$ $3,9 \cdot 10^{14}$ $9,3 \cdot 10^{14}$ $5,4 \cdot 10^{14}$ *	8,1 8,3 3,4 2,2 —	1,3 1,3 0,27 0,07 —	$2,0 \cdot 10^{14}$ $4,0 \cdot 10^{14}$ $7,9 \cdot 10^{14}$ $17,2 \cdot 10^{14}$ $22,6 \cdot 10^{14}$ *	8,1 16,4 19,8 22,0 22,0*	1,3 1,3 0,79 0,40 0,30*	H. J. HEYNE, Dipl. Arbeit, Hannover 1959
3	98 Å	$9,05 \cdot 10^{16}$	$4,0 \cdot 10^{14}$ $14,0 \cdot 10^{14}$ $13,0 \cdot 10^{14}$	16,5 25,5 1,0	2,2 1,0 0,04	$4,0 \cdot 10^{14}$ $18,0 \cdot 10^{14}$ $31,0 \cdot 10^{14}$	16,5 41,5 42,5	2,2 1,2 0,75	H. OBER, unveröffentlicht
4	159 Å	$14,6 \cdot 10^{16}$	$0,5 \cdot 10^{14}$ $5,8 \cdot 10^{14}$ $11,8 \cdot 10^{14}$ *	1,0 11,1 15,0*	1,8 1,7 1,1*	$0,5 \cdot 10^{14}$ $6,3 \cdot 10^{14}$ $18,1 \cdot 10^{14}$	1,0 12,1 26,8*	1,8 1,7 1,2*	G. WEDLER, Disser- tation Braunschweig 1955
5	110 Å	$10,1 \cdot 10^{16}$	$0,5 \cdot 10^{14}$ $8,3 \cdot 10^{14}$ $9,8 \cdot 10^{14}$ *	1,6 24,2 12,0*	1,9 1,8 0,75	$0,5 \cdot 10^{14}$ $8,8 \cdot 10^{14}$ $18,6 \cdot 10^{14}$	1,6 25,8 37,7*	1,9 1,8 1,2*	G. WEDLER, Disser- tation Braunschweig 1955

Der Index  $d$  deutet auf die differentiellen Werte hin.Bei den mit \* versehenen Werten lag bereits ein Gleichgewichtsdruck  $\sim 10^{-6}$  Torr vor

einem Quadratzentimeter; 0,6 die Zahl der pro *Ni*-Atom an das Elektronengas des Metalls abgegebenen Leitungselektronen,  $\Delta n_\infty$  die Zahl der chemisorbierten Molekeln, die den Widerstand um  $\Delta R_\infty$  auf  $R_\infty$  erhöht haben, so ist

$$\beta = - \frac{\Delta R_\infty}{R_\infty} \cdot \frac{0,6 \cdot Z}{\Delta n_\infty} \quad (3)$$

Wie man aus Tab.1 ersieht, liegt für die ersten Zugaben das für die *jeweilige* Zugabe berechnete differentielle  $|\beta_d|$  zwischen 2 und 1 und sinkt mit weiterer Belegung rasch auf sehr kleine Werte ab. Anfänglich erfolgt also die Bindung einer CO-Molekel über 2 Metall-elektronen oder über 1 Metallelekttron. Bei zunehmender Belegung wird nur 1 Elektron beansprucht ( $|\beta_d| = 1$ ). Bei weiteren Zugaben ist  $|\beta_d| < 1$ , d. h. es erfolgt lediglich Verdrängungs-Chemisorption ohne zusätzliche Elektronenbeanspruchung.

Lediglich bei dem sehr dünnen Film (56 Å) liegt  $\beta$  unter dem durchschnittlichen Anfangswert. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei dieser geringen Filmdicke infolge der Oberflächenrauigkeit die Berechnung nach Gl.(3) nicht mehr zulässig ist. Versuche über die elektrische Leitfähigkeit dünner Filme ergaben, daß unterhalb 60 Å Filmdicke der Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf den Leitungsprozeß nicht mehr vernachlässigt werden darf<sup>8</sup>.

In Tab.1 sind unter Verwendung der vorliegenden und früherer Messungen außer den Werten für  $\beta_d$  auch die für die gesamte chemisorbierte Menge berechneten Werte  $\beta$  zusammengestellt. Man erkennt, daß die unter verschiedenen experimentellen Bedingungen durchgeführten Versuche zum gleichen Ergebnis führen.

In Abb.10 sind die  $\beta$ -Werte der verschiedenen Versuche eingetragen. Bis zu 30% der insgesamt adsorbierten CO-Menge ist  $|\beta|$  ungefähr gleich 2 und fällt dann ab auf den Wert 1. Bei  $|\beta| = 2$  ist die CO-Molekel brückenförmig durch 2 Metallelekttronen gebunden, bei  $|\beta| = 1$  linear durch 1 Metallelekttron. Bei Belegungen über 85% ließ sich die adsorbierte Menge  $n$  bei den vorliegenden Versuchen nicht mehr messen. Mit dem Auftreten eines Gleichgewichtsdruckes  $p_{gl} > 10^{-6}$  Torr scheinen die  $|\beta|$ -Werte weiter abzunehmen.

Die in Abb.10 eingetragene Kurve gibt die von ODA<sup>9</sup> an CO auf Nickel ermittelten Haftwahrscheinlichkeiten  $s$  (sticking probability)

<sup>8</sup> D. SCHLIEPHAKE, Dissertation, Hannover 1957.

<sup>9</sup> Z. ODA, J. Chem. Physics 25 (1956) 592.

wieder. Es ist bemerkenswert, daß  $s$ , solange  $|\beta|$  gleich 2 ist, konstant bleibt und dann abfällt. Die Konstanz von  $s$  bei  $|\beta| = 2$  kommt dadurch zustande, daß bei dieser Belegung genügend Zentren für die Chemisorption vorhanden sind, ohne daß eine gegenseitige Beeinflussung der sorbierten CO-Molekeln stattfindet. Ab 30 prozentiger Belegung wird die Wechselwirkung zwischen gebundenen und ankommenden CO-Molekeln so groß, daß  $s$  auf einen niedrigeren Wert

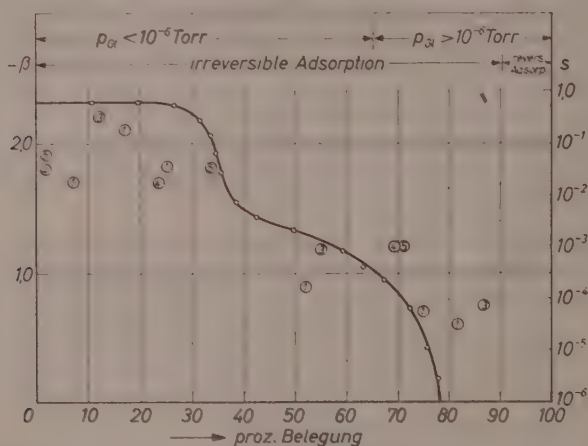


Abb. 10. Elektronenbeanspruchung  $\beta$  (als Kreise eingetragen) und Haftwahrscheinlichkeit  $s^0$  als Funktion der prozentualen Belegung verschiedener Ni-Filme. Die  $\beta$ -Werte entsprechen Tab. 1; die Zahlen geben die Versuchsnummern in Tab. 1 an

sinkt. Jetzt erfolgt lineare Adsorption, anschließend die Verdrängung brückenförmig gebundener CO-Molekeln in die lineare Bindung durch weitere Adsorption. Hierbei fällt  $s$  erneut stark ab. In dem Bereich, in dem  $|\beta| = 1$  ist, zeichnet sich in der Kurve der Haftwahrscheinlichkeit ein Sattel ab.

### 3. Anwendung der ELOVICH-Gleichung auf die Kinetik

Wie zu Beginn des Abschnittes III erwähnt wurde, spielen sich bei der Chemisorption des CO wahrscheinlich mehrere Prozesse ab. Aus diesem Grunde bereitet es gewisse Schwierigkeiten, die Kinetik bei den einzelnen Versuchen in der oben geschilderten Weise einheitlich darzu-

stellen. Eine einheitliche Darstellung ist jedoch möglich, wenn man die ELOVICH-Gleichung<sup>10</sup> (4) zugrunde legt:

$$\frac{d\Delta n}{dt} = a \cdot e^{-\alpha \cdot \Delta n} \quad (4)$$

In ihr bedeuten  $\Delta n$  die Zahl der pro Quadratcentimeter zusätzlich adsorbierten Molekeln,  $a$  die anfängliche Chemisorptionsgeschwindigkeit und  $\alpha$  eine Konstante der Dimension Quadratcentimeter Makrooberfläche pro Molekel. Die Integration von Gl.(4) ergibt

$$\Delta n = \frac{1}{\alpha} [\ln(t + k) - \ln t_0] \quad (5)$$

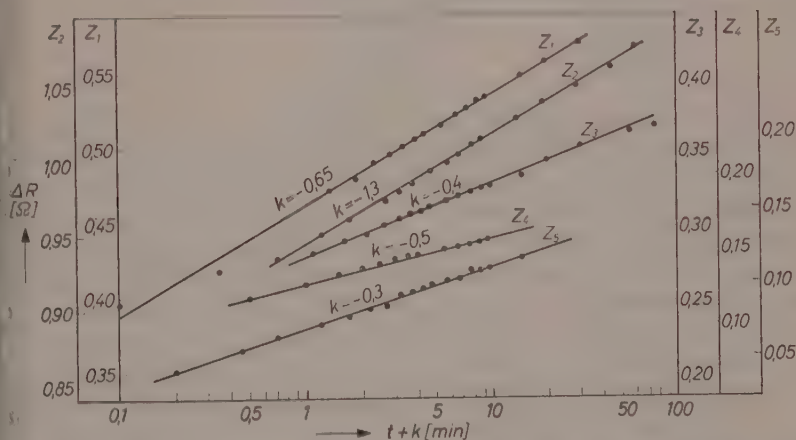


Abb. 11. Darstellung der Widerstandszunahme bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd an einem Ni-Film von 85 Å und 273°K durch die Elovich-Gleichung (4a)

Da die Widerstandsänderung  $\Delta R$  innerhalb gewisser Grenzen der Zahl  $\Delta n$  zusätzlich chemisorbierter Molekeln proportional ist (vgl. Abb. 9), kann Gl. (5) auch auf die Widerstandsänderung angewendet werden in der Form

$$\Delta R = \frac{\Delta R_{\infty}}{\Delta n_{\infty}} \cdot \frac{1}{\alpha} [\ln(t + k) - \ln t_0] \quad (5a)$$

Die in Abb. 11 für die Zugaben  $Z_1$  bis  $Z_5$  des in Tab. I unter Nr. 1 aufgeführten Versuches eingetragenen Werte von  $\Delta R$  vs  $\log(t + k)$

<sup>10</sup> Vgl. z. B. P. H. EMMETT, „Catalysis“ I New York 1954, S. 189.

zeigen, daß Gl.(5a) gut erfüllt wird\*. Die negativen Werte von  $k$  erklären sich daraus, daß der gemessene  $t$ -Wert zu groß erscheint, weil der Druckausgleich und eine schnelle Chemisorption der langsamen Chemisorption vorangehen.

Tabelle 2.  $\alpha$ -Werte, berechnet aus den Geraden der Abb. 11 und den Angaben der Tab.1, Nr. 1

Zu- gabe	$\alpha$ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Molekel}}$	$\alpha'$ in $\text{Mol}^{-1}$	$\alpha'' \cdot T$ ( $T = 273^\circ \text{K}$ ) in $\frac{\text{g} \cdot \text{grad}}{\text{Millimol}}$
$Z_1$	$9,75 \cdot 10^{-14}$	$11,7 \cdot 10^7$	$12,2 \cdot 10^4$
$Z_2$	$13,8 \cdot 10^{-14}$	$16,6 \cdot 10^7$	$17,3 \cdot 10^4$
$Z_3$	$9,00 \cdot 10^{-14}$	$10,8 \cdot 10^7$	$11,2 \cdot 10^4$
$Z_4$	$1,69 \cdot 10^{-14}$	$2,02 \cdot 10^7$	$2,10 \cdot 10^4$
$Z_5$	$1,32 \cdot 10^{-14}$	$1,59 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^4$

Tab. 2 enthält die aus Abb. 11 ermittelten  $\alpha$ -Werte, sowie die gleichen Werte, umgerechnet auf die in der Literatur angegebenen Dimensionen  $\text{Mol}^{-1}$  ( $\alpha'$ ) und  $gr$  Adsorbens pro Millimol ( $\alpha''$ ) bzw.  $\alpha'' \cdot T$ . Vergleicht man diese Werte mit dem von ODA<sup>11</sup>  $\alpha' = 4,4 \cdot 10^7 \text{ Mol}^{-1}$  und dem von GUNDRY und TOMPKINS<sup>12</sup>  $\alpha'' \cdot T = 14,6 \cdot 10^4 gr \text{ Adsorbens} \cdot \text{Grad/Millimol}$ , so erkennt man, daß die Werte in Kolonne 3 bzw. 4 der Tab. 2 in der gleichen Größenordnung liegen. Für einen unmittelbaren Vergleich wäre die Kenntnis der Größe der Oberfläche bei den Versuchen der genannten Autoren erforderlich. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten  $\alpha$ -Werte zeigen eine Abnahme bei zunehmender Besetzung.

In Übereinstimmung mit den Angaben von ODA<sup>9</sup> und GUNDRY und TOMPKINS<sup>13</sup> beträgt die Menge des langsam adsorbierten  $\text{CO}$  22<sup>0</sup>/<sub>10</sub> des innerhalb der ersten zwei Minuten (schnell) adsorbierten Gases, wie näherungsweise aus Abb. 3 zu ersehen ist.

#### IV. Adsorption von Sauerstoff

Im Gegensatz zur Einwirkung von Kohlenmonoxyd auf den Widerstand des Ni-Films erfolgt die Widerstandserhöhung bei den ersten Zugaben von Sauerstoff *ohne* Zeitbedarf (Abb. 12). Erst beim Auftreten

\* Wie dieses Beispiel zeigt, kann man mittels der Widerstandsmessung die ELOVICH-Gleichung auf Bologungen anwenden, bei denen eine direkte Messung von  $\Delta n$  aus der Druckabnahme infolge des geringen Gleichgewichtsdruckes ( $p_{\text{eq}} < 10^{-6} \text{ Torr}$ ) nicht mehr möglich wäre.

<sup>11</sup> Z. ODA, Bull. Chem. Soc. Japan **28** (1955) 281.

<sup>12</sup> P. M. GUNDRY und F. C. TOMPKINS, Trans. Farad. Soc. **52** (1956) 1609.

<sup>13</sup> P. M. GUNDRY und F. C. TOMPKINS, Trans. Farad. Soc. **53** (1957) 248.

eines Gleichgewichtsdruckes nach  $Z_6$  nimmt der Widerstand mit der Druckabnahme, d. h. mit zunehmender Adsorption linear zu, wie Abb. 13 zeigt.

Dieses Widerstandsverhalten bleibt bei Verwendung eines dickeren Films von 74 Å qualitativ unverändert, wie aus Abb. 14 zu entnehmen ist.

Ab  $Z_7$  in Abb. 12 bzw.  $Z_6$  in Abb. 14 ist die Adsorption völlig reversibel, wie man aus dem Diagramm c dieser Abbildungen ersieht. Eine Widerstandszunahme ist jetzt nicht mehr zu beobachten.

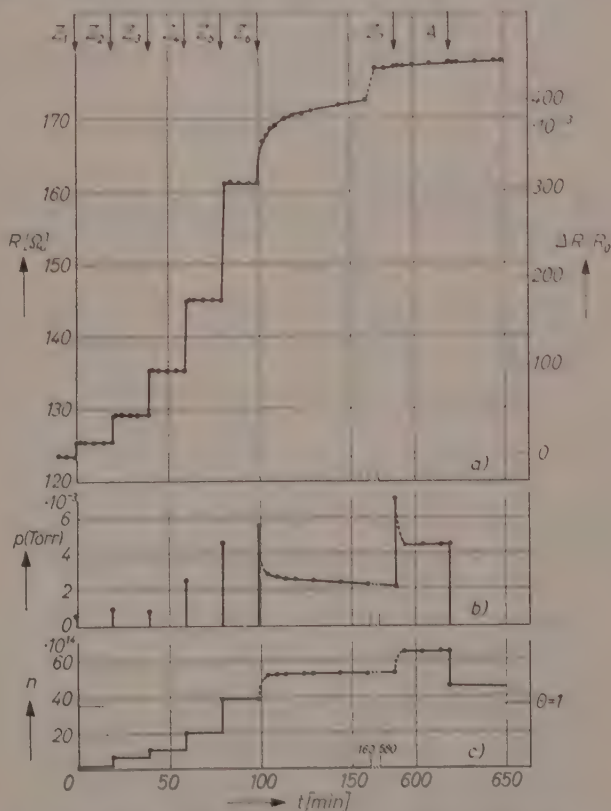


Abb. 12. a) Widerstand  $R$  und relative Widerstandszunahme  $(\Delta R/R_0)$  bei Einwirkung von  $O_2$  auf einen Ni-Film bei 273° K; Schichtdicke 41 Å; Abszisse: Einwirkungszeit; b) Druck über dem Film in Torr; c) Belegung  $n$  in Molekeln  $O_2$  pro Quadratzentimeter Makrooberfläche



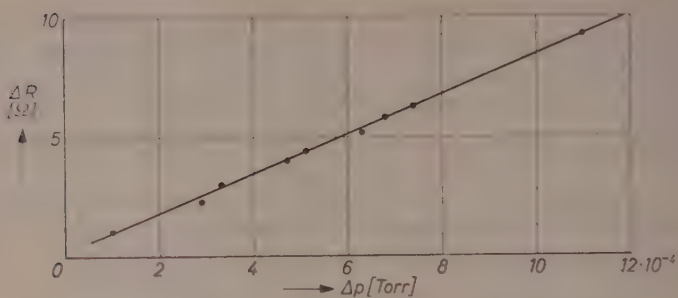


Abb. 13. Zusammenhang von Widerstandszunahme  $\Delta R$  und Druckabnahme  $\Delta p$  bei  $Z_2$  in Abb. 10

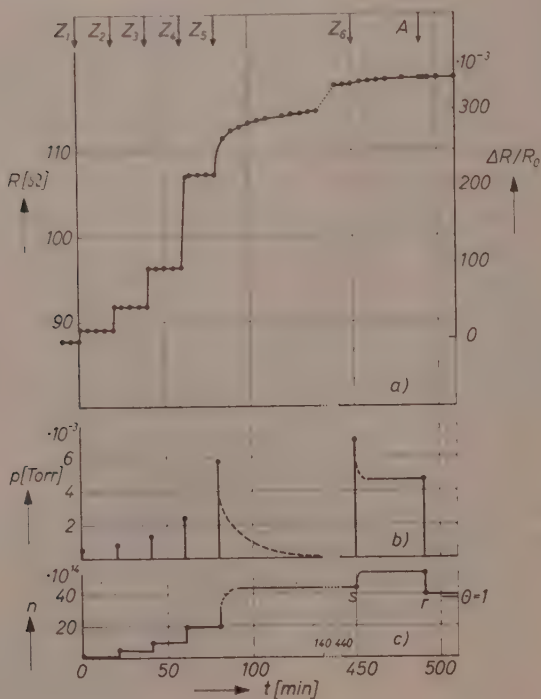


Abb. 14. Reproduktion von Abb. 10, jedoch an einem Film von 74 Å Schichtdicke

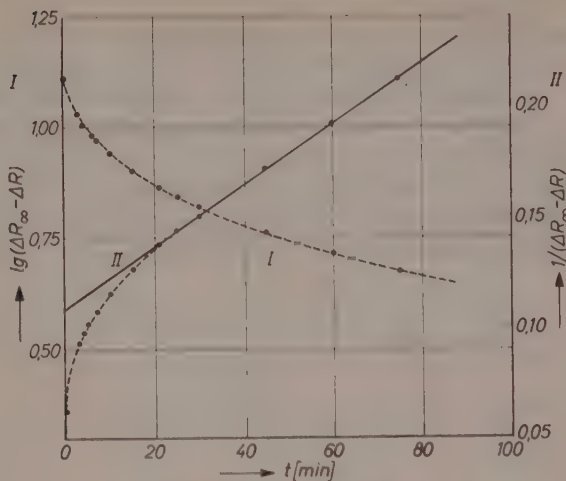


Abb. 15. Bestimmung der Reaktionsordnung für die in Abb. 12 bei  $Z_0$  dargestellte Widerstandszunahme ohne Trennung der beiden Teilprozesse

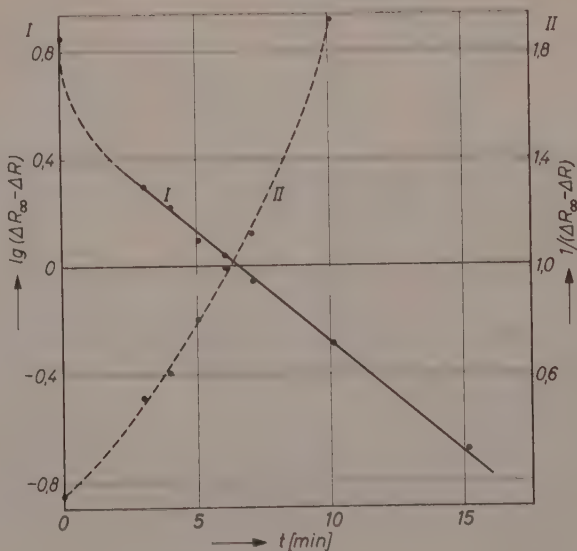


Abb. 15a. Bestimmung der Reaktionsordnung für den anfänglichen Teilprozeß nach Eliminierung des zweiten Teilprozesses (II in Abb. 15)

Die mit Widerstandszunahme verbundene Adsorption ist offensichtlich auf einen spontan erfolgenden Zerfall der  $O_2$ -Molekeln zurückzuführen, während bei der mit keiner Widerstandszunahme verknüpften Adsorption  $O_2$ -Molekeln direkt *physikalisch* adsorbiert bzw. beim Abpumpen desorbiert werden.

Der Übergang zwischen beiden Adsorptionsformen wird durch die mit Zeitbedarf verbundene Kurve nach  $Z_6$  in Abb. 12 bzw.  $Z_5$  in Abb. 14 dargestellt. Bei dieser Zugabe ist, wie das Abpumpen am Schluß der

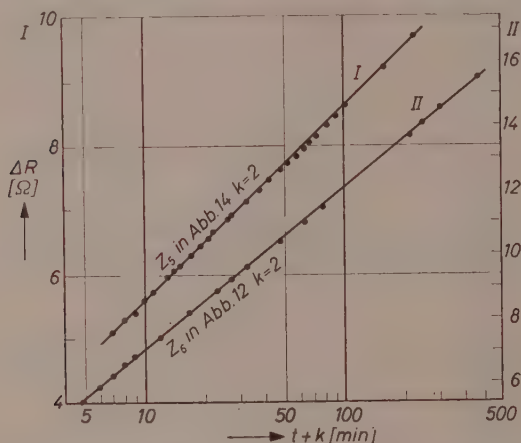


Abb. 16. Darstellung der Widerstandszunahme bei der Chemisorption von Sauerstoff an Ni-Filmen von 75 Å (I) und 41 Å (II) bei 273°K durch die ELOVICH-Gleichung (4a)

Versuche zeigt (Punkt A), schon ein Teil des Gases reversibel adsorbiert, denn  $r$  in Abb. 12 und 14 (Kurve c) liegt tiefer als  $s$  und dementsprechend ist die insgesamt irreversibel adsorbierte Menge kleiner als die nach  $Z_6$  bzw.  $Z_5$  im Diagramm c insgesamt (reversibel und irreversibel) adsorbierte.

Der Zeitbedarf der Chemisorption nach  $Z_6$  bzw.  $Z_5$  dürfte auf die weitgehende Besetzung der Oberfläche zu Beginn von  $Z_6$  bzw.  $Z_5$  zurückzuführen sein. Infolge dieser Besetzung müssen erst benachbarte aktive Zentren, an denen ein Zerfall eintreten kann, durch Platzwchselfvorgänge frei werden. Hierbei spielen sich zwei verschiedene Prozesse nebeneinander ab, von denen der eine einer Reaktion 1. Ordnung gehorcht, der andere, nach etwa 20 Minuten allein vorliegende,

einer Reaktion 2. Ordnung; denn nach Abb. 15 ist der *gesamte* Verlauf nach einer Reaktion 1. Ordnung nicht zu deuten (Abb. 15, Kurve I), jedoch nach 20 Minuten durch eine Reaktion 2. Ordnung (Kurve II). Extrapoliert man diese bis zur Zeit Null und bringt den Effekt vom Gesamteffekt in Abzug, so läßt sich der Rest von 2 bis 15 Minuten exakt durch eine Reaktion 1. Ordnung darstellen (Abb. 15a, Kurve I), nicht aber durch eine Reaktion 2. Ordnung (Kurve II). Durch ein Potenzgesetz läßt sich die Kurve keinesfalls wiedergeben.

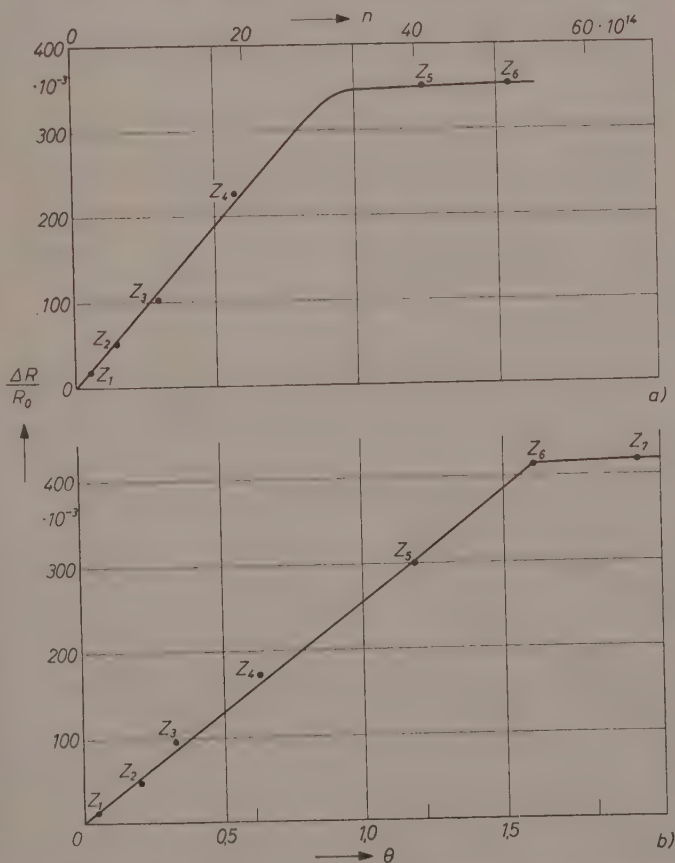


Abb. 17. Relative Widerstandszunahme bei 273°K in Abhängigkeit von der Belegung mit Sauerstoff; a) Schichtdicke 74 Å; b) Schichtdicke 41 Å;  $n$  in Molekeln  $O_2$  pro Quadratzentimeter Makrooberfläche

Auch bei der Chemisorption des Sauerstoffs führt die Darstellung nach der ELOVICH-Gleichung (5a) in Abb. 16 auf eine Gerade. Für die Konstante  $k$  ergibt sich in diesem Fall für beide Versuche (Abb. 12 und 14) der gleiche positive Wert von  $k = 2$ . Die  $\alpha$ -Werte betragen  $5,2 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> Molekel für den Film von 41 Å Schichtdicke und  $3,7 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> Molekel für den Film von 74 Å Schichtdicke.

Trägt man die relative Widerstandszunahme über der Zahl  $n$  insgesamt adsorbierten Sauerstoffs in O<sub>2</sub>-Molekeln pro Quadratcentimeter Makrooberfläche auf bzw. in O<sub>2</sub>-Molekeln pro Ni-Oberflächenatom ( $\Theta$ , Rauigkeitsfaktor 2,2), so erhält man die in Abb. 17 dargestellten Kurven. Im Gegensatz zum Verhalten des Kohlenmonoxyds (Abb. 9) erstreckt sich die anfängliche Proportionalität zwischen Widerstandszunahme und Bedeckung bis zu wesentlich höheren Belegungen: In Abb. 17a bis  $\Theta = 1$ ; in Abb. 17b bis  $\Theta = 1,5$ . Bei Beginn der mit Zeitbedarf verbundenen Widerstandszunahme ist also die *monoatomare* Belegung ( $\Theta = 0,5$ ) schon weit überschritten. Die Bindung der O-Atome erfolgt also auch durch die zweite und gegebenenfalls (bei dem sehr dünnen Film von 41 Å) durch die dritte Ni-Atom-schicht.

Für die Elektronenbeanspruchung nach Gl.(3) erhält man die in Tab.3 angegebenen Werte. Auch hier liegen die  $\beta$ -Werte des sehr dünnen Films (41 Å) zu niedrig wie bei der Chemisorption von CO (Tab.1). Für die Filme über 50 Å, bei denen die zu Gl.(3) führenden Überlegungen angewendet werden dürfen, ergeben sich Werte, die nahe bei 4 Elektronen pro O<sub>2</sub>-Molekel liegen, so daß ein O-Atom durch 2 Metallelektronen gebunden wird.

Die Konstanz von  $\beta$  in Tab. 3 bis zu hohen Belegungen entsprechend dem linearen Anstieg von  $\Delta R/R_0$  vs  $n$  in Abb. 17a und b stimmt überein mit dem Befund von KLEMPERER und STONE<sup>14</sup>, nach dem die Adsorptionswärme von Sauerstoff an einem Ni-Film über einen sehr weiten Bedeckungsbereich (80% der maximalen Belegung) konstant ist und dann erst plötzlich abfällt. Die Konstanz von  $\beta$  geht bei den obigen Versuchen bei dem dünnen Film (41 Å) bis zu 81%, bei dem dickeren (74 Å) bis zu 70% der maximalen Belegung in guter Übereinstimmung mit den obengenannten Autoren.

Im Falle des Kohlenmonoxyd führt die Berechnung der  $\beta$ -Werte bis zu Schichtdicken von 159 Å zu gleichen Ergebnissen. Beim

<sup>14</sup> D. F. KLEMPERER und F. S. STONE, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 243 (1957) 375.

Tabelle 3. Elektronenbeanspruchung bei der Chemisorption von Sauerstoff an Nickelfilmen von 273° K

Schicht- dicke	Z Atome unter 1 cm <sup>2</sup>	$(\Delta n_{\infty})_d$	$\left(\frac{\Delta R_{\infty}}{R_{\infty}}\right)^+ d$	$\beta_d$	$\Delta n_{\infty}$	$\frac{\Delta R_{\infty}}{R_{\infty}}^+$	$\beta$	Autor
74 Å	$6,8 \cdot 10^{16}$	$(2,0 \cdot 10^{14})$	15,6	(3,2)	$2,0 \cdot 10^{14}$	15,6	(3,2)	H. J. HEYNE, Dipl. Arbeit, Hannover 1959
		$3,0 \cdot 10^{14}$	29,4	4,0	$5,0 \cdot 10^{14}$	45,0	3,7	
		$4,6 \cdot 10^{14}$	46,1	4,1	$9,6 \cdot 10^{14}$	91,1	3,9	
		$8,9 \cdot 10^{14}$	103,2	4,7	$18,5 \cdot 10^{14}$	194,3	4,3	
		$21,9 \cdot 10^{14}$	91,0*	1,7*	$40,4 \cdot 10^{14}$	285,3*	2,9*	
41 Å	$3,8 \cdot 10^{16}$	$2,4 \cdot 10^{14}$	14,7	1,4	$2,4 \cdot 10^{14}$	14,7	1,4	H. J. HEYNE, Dipl. Arbeit, Hannover 1959
		$4,2 \cdot 10^{14}$	30,5	1,7	$6,6 \cdot 10^{14}$	45,2	1,6	
		$(3,2 \cdot 10^{14})$	44,2	(3,1)	$9,8 \cdot 10^{14}$	89,2	2,1	
		$10,0 \cdot 10^{14}$	67,3	1,5	$19,8 \cdot 10^{14}$	156,7	1,8	
		$18,0 \cdot 10^{14}$	113,2	1,4	$37,8 \cdot 10^{14}$	269,9	1,6	
71 Å	$8,1 \cdot 10^{16}$	$13,5 \cdot 10^{14}$	102,0*	1,7*	$51,3 \cdot 10^{14}$	371,9*	1,7*	H. J. HEYNE, Dipl. Arbeit, Hannover 1959
		$7,9 \cdot 10^{14}$	67,4	4,1	$7,9 \cdot 10^{14}$	67,4	4,1	
		$5,8 \cdot 10^{14}$	43,0	3,6	$13,7 \cdot 10^{14}$	110,4	3,9	
97 Å	$8,9 \cdot 10^{16}$	$1,22 \cdot 10^{14}$	8,6	3,8	$1,22 \cdot 10^{14}$	8,6	3,8	R. SUHRMANN und K. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge 1 (1954) 69

Der Index  $d$  deutet auf die differentiellen Werte hin.Bei den mit \* versehenen Werten lag bereits ein Gleichgewichtsdruck  $> 10^{-6}$  Torr vor.

+ Die Werte sind in Promille angegeben.



Sauerstoff sind Messungen bei größeren Schichtdicken als 100 Å noch nicht durchgeführt worden. Eine Bestätigung der vorläufigen  $\beta$ -Werte für Sauerstoff bleibt daher weiteren Messungen vorbehalten.

### V. Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Art der Chemisorption des Kohlenmonoxyds an aufgedampften *Ni*-Filmen ändert sich mit zunehmender Belegung. Während zu Anfang wahrscheinlich eine Brückenstruktur über 2 *Ni*-Atome und eine lineare Struktur über 1 *Ni*-Atom vorliegen, überwiegt bei fortgeschrittener Belegung die lineare Struktur. Bei der Brückenstruktur beansprucht eine CO-Molekel 2 Leitungselektronen, bei der zuletzt vorliegenden linearen Struktur 1 Leitungselektron.

Der Mechanismus der Sauerstoffadsorption ist folgender: Bei Besetzungen  $\theta$  kleiner als eine Molekel  $O_2$  pro Oberflächen-*Ni*-Atom zerfallen die auftreffenden  $O_2$ -Molekeln spontan in Atome, die offenbar je 2 Leitungselektronen binden. Dabei werden 2 bis 3 *Ni*-Atomschichten durchoxydiert. Der so gebundene Sauerstoff ist irreversibel adsorbiert. Weiterer Sauerstoff wird ohne elektronische Wechselwirkung molekular adsorbiert und ist reversibel gebunden.

Diese Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, das Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft und den Verband der Chemischen Industrie.

## Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen

Von

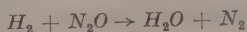
G.-M. SCHWAB und H. KNESER<sup>1</sup>

Physikalisch-chemisches Institut der Universität München

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 20. 6. 59)

### Die Kinetik der Reaktion



wurde am System Platin—Gold gemessen. Außer den reinen Komponenten dienten die beiden Grenzlegierungen der Mischungslücke als Katalysatoren. Aus der Kinetik wurde auf den Reaktionsmechanismus geschlossen:

1. *Pt* und 20 *Pt/80 Au*: Adsorption von  $N_2O$ , Abspaltung von  $N_2$ , dann Abreaktion des Adsorpts mit aktiviertem Wasserstoff. An Platin hemmt molekular adsorbierter Wasserstoff.

2. *Au* und 95 *Pt/5 Au*: Adsorption von  $N_2O$ , Abspaltung von  $N_2$ , dann Reaktion des Adsorpts mit gasförmigem Wasserstoff unter Ausbildung von Raumketten. Kettenträger sind  $H\cdot$  und  $OH\cdot$ -Radikale, Kettenabbruch erfolgt durch Wiedervereinigung von  $2 H\cdot \rightarrow H_2$  im Dreierstoß.

3. 20 *Pt/80 Au* bei hohen Temperaturen: Adsorption von  $N_2O$ , Abspaltung von  $N_2$ , Desorption von  $O_2$ , Abreaktion mit  $H_2$ .

Der schnellere 1. Mechanismus bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn nicht die Oberfläche mit Sauerstoff bedeckt ist. Der Wasserstoff wird nämlich durch Sauerstoff vollständig von der Oberfläche verdrängt, wenn er nicht genügend stark adsorbiert und aktiviert wird, um den praktisch irreversibel adsorbierten Sauerstoff ebenso schnell zu reduzieren, wie er adsorbiert wird. Jenseits dieser scharfen Grenze laufen nur noch die langsameren Mechanismen 2 oder 3 ab.

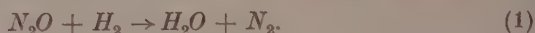
Wasserstoff wird als Elektronendonator adsorbiert; der temperaturunabhängige Faktor des Adsorptionskoeffizienten stimmt mit der Theorie überein, ebenso der der Geschwindigkeitskonstante im 3. Mechanismus. Für die Beschreibung des 1. Mechanismus reicht aber anscheinend die ARRHENIUS-Gleichung nicht aus.

Ältere Arbeiten müssen teilweise revidiert werden.

<sup>1</sup> H. KNESER, Dissertation Univ. München 1959.

## 1. Einleitung

Für das Verständnis heterogen-katalytischer Erscheinungen hat es sich als sehr fruchtbar erwiesen, den Elektronenübergang zwischen Substrat und Katalysator als wesentlichen Schritt der Aktivierung zu betrachten. In früheren Arbeiten<sup>2-10</sup> wurden Zusammenhänge zwischen katalytischer Aktivität und elektronischer Struktur des Katalysators bei Zerfallsreaktionen aufgedeckt. Über Reaktionen, an denen verschiedene Moleküle teilnehmen, ist jedoch in dieser Hinsicht noch weniger bekannt<sup>2, 6, 8, 10-12</sup>. Hier ändert sich bei mäßiger Verschiebung der elektronischen Struktur des Katalysators häufig nicht nur die Aktivierungsenergie, sondern auch die gesamte Reaktionskinetik. Reagieren etwa zwei Stoffe miteinander, die vom Katalysator als Elektronendonator und -akzeptor adsorbiert werden, so wird sich ihre Adsorptionsstärke in entgegengesetzter Richtung ändern, ein anderer Reaktionsschritt geschwindigkeitsbestimmend werden oder gar ein anderer Reaktionsmechanismus höhere Geschwindigkeit erlangen. Einige dieser Züge zeigte die kinetische Untersuchung der Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Legierungen des Systems Platin-Gold:



Die Messungen zeigten auch, daß die bisherigen Veröffentlichungen über die Reaktion (1) an Gold und Platin teilweise revidiert werden müssen. Die Ergebnisse von HUTCHISON und HINSHELWOOD<sup>13</sup> an Gold

<sup>2</sup> G.-M. SCHWAB, *Angew. Chem.* **67** (1955) 433.

<sup>3</sup> G.-M. SCHWAB, R. STAEGEGER und H. H. V. BAUMBACH, *Z. physik. Chem. B* **21** (1933) 65.

<sup>4</sup> G.-M. SCHWAB, *Naturwissenschaften* **31** (1943) 322, 345.

<sup>5</sup> G.-M. SCHWAB, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **53** (1949) 274.

<sup>6</sup> G.-M. SCHWAB und J. BLOCK, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **1** (1954) 42.

<sup>7</sup> G.-M. SCHWAB und G. HARTMANN, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **6** (1956) 56, 72.

<sup>8</sup> G.-M. SCHWAB, G. GREGER, ST. KRÄWCZYNSKI und J. PENZKOFER, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **15** (1958) 363.

<sup>9</sup> A. COUPER und D. D. ELEY, *Discuss. Faraday Soc.* **8** (1950) 172.

<sup>10</sup> D. A. DOWDEN und P. W. REYNOLDS, *Discuss. Faraday Soc.* **8** (1950) 184.

<sup>11</sup> F. KALHAMMER, Dissertation Univ. München 1957.

<sup>12</sup> G.-M. SCHWAB und K. GOSSNER, *Z. physik. Chem. Neue Folge* **16** (1958) 39.

<sup>13</sup> W. K. HUTCHISON und C. N. HINSHELWOOD, *J. chem. Soc.* **128** (1926) 1556.

galten bisher als bester Beweis für „Adsorption an getrennten Bezirken“ ohne gegenseitige Verdrängung. Unsere Messungen, Gl.(6), können jedoch nicht durch die ihrer Vermutung entsprechende Gleichung

$$v = k \frac{b_1 [H_2]}{1 + b_1 [H_2]} \cdot \frac{b_2 [N_2O]}{1 + b_2 [N_2O]}$$

wiedergegeben werden. Dagegen stimmen HINSHELWOODS Ergebnisse an Platin<sup>14</sup> im großen und ganzen mit unseren, Gl. (7), überein. CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> untersuchten die Reaktion an Platin bei sehr kleinen Drucken mit großer Genauigkeit. Ihre Gleichung  $v = k [N_2O]$  ist in unserer Gl. (7) als Sonderfall enthalten. DIXON und VANCE<sup>16</sup> fanden mit einer Strömungsmethode an Platin im selben Temperaturbereich wie wir völlig abweichende Ergebnisse. Ihre „Konstanten“ schwanken allerdings um mehr als  $\pm 10\%$ .

## 2. Meßmethode und Auswertung

Die Kinetik der Reaktion (1) wurde in einer gewöhnlichen statischen Apparatur quecksilbermanometrisch gemessen. Das entstehende Wasser wurde durch Außenkühlung mit Methanol-Trockeneis ausgefroren. Die Anordnung des Reaktionsgefäßes in einem DEWAR-Becher zwang uns, den Katalysatordraht senkrecht zu hängen. Seine Temperatur war daher wegen der Gaskonvektion nicht ganz gleichmäßig. Der Draht wurde elektrisch geheizt und diente gleichzeitig — in einer Brückenschaltung — als Widerstandsthermometer. Die Temperatur konnte auf  $\pm 1^\circ C$  konstant gehalten werden. Die Temperatureichung erfolgte wegen der Temperaturinhomogenität auf dem Draht mit Schmelzperlen aus Kaliumdichromat ( $393^\circ C$ ), Kaliumjodid ( $682^\circ C$ ) und Kaliumsulfat ( $884^\circ C$ ), die im Bereich der höchsten Drahttemperatur angebracht wurden. Die Unsicherheit im gemessenen Wert des Widerstandes beim Schmelzpunkt der Perlen entsprach  $\pm 5^\circ C$ , bei Kaliumsulfat  $\pm 10^\circ C$ . Die Widerstand-Temperatur-Kurven wurden graphisch interpoliert.

Da im Bereich der Mischungslücke Entmischung eintritt und daher auch die Temperatur keine eindeutige Funktion des Widerstandes ist und so nicht genau gemessen werden kann, wurden außer

<sup>14</sup> C. N. HINSHELWOOD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **106** (1924) 295.

<sup>15</sup> H. CASSEL und E. GLÜCKAUF, Z. physik. Chem. B **19** (1932) 47.

<sup>16</sup> J. K. DIXON und J. E. VANCE, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 818.

den reinen Metallen nur die beiden Grenzlegierungen der Mischungslücke untersucht (95 Pt/5 Au und 20 Pt/80 Au). Die Drähte waren röntgenographisch einphasig.

Die Drähte hatten einen Durchmesser von 0,1 mm und eine Länge von 25 cm, von denen etwa 15 cm auf voller Reaktionstemperatur waren. Die Reaktionsoberfläche betrug also  $0,5 \text{ cm}^2$ , das Reaktionsvolumen war  $650 \text{ cm}^3$ .

Verzögerung durch Diffusion trat nur in wenigen, sehr schnellen Reaktionen gegen Ende auf. Sie ist dann leicht zu erkennen und zu eliminieren.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  wurde der gemessene Druck gegen die Zeit aufgetragen — je Versuch 40 bis 100 Meßpunkte —, durch diese Punkte eine Kurve gezogen, die stets innerhalb eines Bereiches von  $\pm 0,2$  Torr um die Meßpunkte verlief. Dann wurde die Tangentensteigung an 10 bis 20 Punkten bestimmt. Die so erhaltenen  $v$ -Werte streuten bei nicht zu kleinen Partialdrucken nur um  $\pm 2\%$ , wenn die ganze Auswertung eines Versuchs wiederholt wurde.

Die Reaktion lief fast immer bis zum Endpunkt. Dies hat gegenüber der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten große Vorteile: Die Oberflächenverhältnisse am Katalysator sind während eines Versuchs, der zwei Zehnerpotenzen eines Partialdruckes gut meßbar überstreichen kann, kaum Schwankungen unterworfen, während oft bei aufeinanderfolgenden Versuchen beträchtliche Änderungen der Reaktionskonstanten auftreten, die den Vergleich von Anfangsgeschwindigkeiten unsicher machen. Außerdem erhält man den Absolutdruck der Unterschußkomponente wesentlich genauer als beim Gaseinlaß, was vor allem bei kleinen Drucken wichtig ist. Drittens hat man bei jedem Versuch eine Kontrolle, ob der Druckabfall genau Gl. (1) entspricht. Es wurden nie Abweichungen von diesem Reaktionsweg festgestellt.

Zugabe von Stickstoff oder Argon hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

### 3. Ergebnisse

3.1. Die Messungen an reinem Gold konnten nur unter  $N_2O$ -Überschuß durchgeführt werden, da Gold einen mit steigender Temperatur sehr stark fallenden Akkommodationskoeffizienten für Wasserstoff hat. Es bilden sich so in Wasserstoffatmosphäre leicht instabile Temperaturbäuche auf dem Draht aus, was zum Durchbrennen des Drahtes führt. Dies rührt daher, daß bei konstantem Heizstrom die Wärmeerzeugung



dem Widerstand und damit der Temperatur proportional ist, während von einer bestimmten Temperatur an die Wärmeableitung durch den Wasserstoff wegen des stark fallenden Akkommodationskoeffizienten schwächer wächst. Dieser Effekt wurde durch die Anwesenheit eines größeren Stickoxydulüberschusses überdeckt, da das  $N_2O$  mit seinem größeren und nicht so stark fallenden Koeffizienten die Wärmeübertragung vom Metall auf die Gasphase übernimmt. Trotzdem verliefen die Meßkurven immer etwas unruhig. Auch Stickstoff und Argon

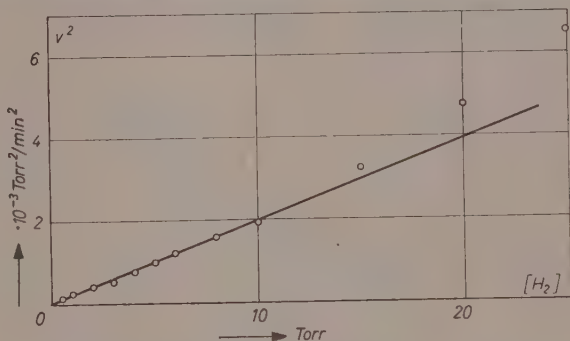


Abb. 1. Gold,  $950^\circ\text{K}$ , 30 Torr  $H_2$  + 60 Torr  $N_2O$

wirkten ähnlich wie  $N_2O$ , aber viel schwächer. Sie konnten nicht zur Kompensation eines größeren Wasserstoffpartialdruckes benutzt werden, da wir nicht über 200 Torr messen konnten. Bei kleinem  $N_2O$ - und  $H_2$ -Druck war die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, daß ausführliche Messungen unmöglich waren. Einige Versuche in diesem Gebiet zeigen jedoch eine erste Ordnung nach  $N_2O$  an:

$$v = - \frac{d[N_2O]}{dt} \approx A [N_2O]. \quad (2)$$

Die Messungen unter  $N_2O$ -Überschuß ergaben parabelförmigen Druckabfall mit deutlichem Endpunkt. Die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = - \frac{d[N_2O]}{dt} = k^* [H_2]^{1/2} \quad (3)$$

ist im ganzen recht gut erfüllt (Abb. 1). Trägt man nun  $k^{*2}$  gegen  $[N_2O]$  auf, um die  $[N_2O]$ -Abhängigkeit zu bestimmen, so liegen die Punkte um eine Gerade durch den Ursprung (Abb. 2):

$$k^{*2} = k^2 [N_2O]. \quad (4)$$



So ergibt sich für  $[N_2O] \gg [H_2]$ :

$$v = -\frac{d[N_2O]}{dt} = k^* [H_2]^{1/2} = k [N_2O]^{1/2} [H_2]^{1/2}. \quad (5)$$

Die beträchtlichen Abweichungen von Gl. (5) zeigen weder während der Einzelversuche noch von Versuch zu Versuch einen systematischen Gang. Sie konnten trotz vielen Bemühungen nicht beseitigt werden und rühren sicher von der erwähnten Temperaturinstabilität her.

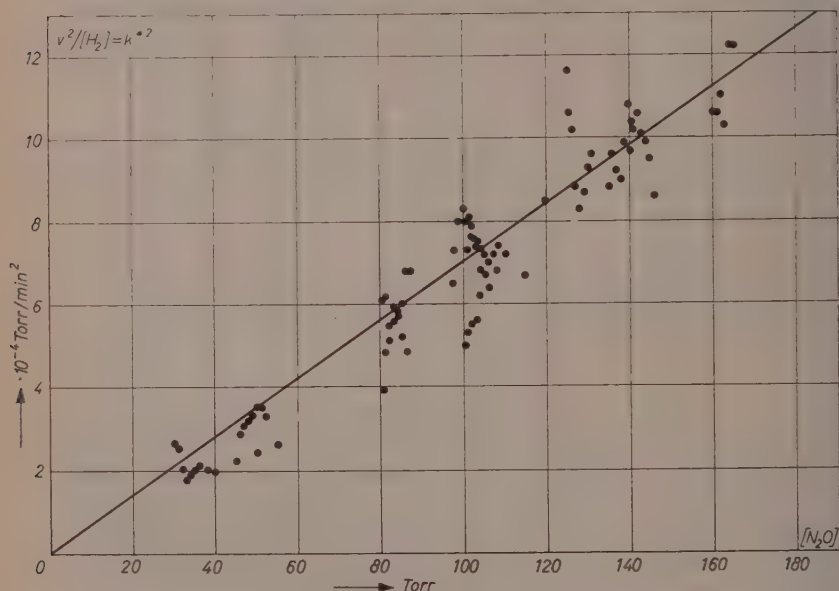


Abb. 2. Gold, 950°K

Unter Einbeziehung der obigen Versuche [Gl. (2)] läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert darstellen als

$$v = -\frac{d[N_2O]}{dt} = A [N_2O] \left( \frac{[H_2]}{B [H_2] + C [N_2O]} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

denn Gl. (6) entartet für  $[N_2O] \gg [H_2]$  in Gl. (5) und für  $[N_2O] \ll [H_2]$  und  $[N_2O] = [H_2]$  in Gl. (3). Genauer über die Konstanten  $B$  und  $C$  läßt sich wegen der Streuung der Meßwerte nicht aussagen, doch sind sie ungefähr gleich groß, da Gl. (6) durch bloße Änderung von  $[H_2]$  und  $[N_2O]$  innerhalb unseres Meßbereiches in Gl. (5) und auch in Gl. (3) entarten kann.

3.2. Die Messungen an 95 Pt/5 Au zeigten bis in Einzelheiten Übereinstimmung mit denen an Gold. Auch hier brannten die Drähte oft in wasserstoffreicher Atmosphäre durch, da der Akkommodationskoeffizient für Wasserstoff mit steigender Temperatur stark fällt. Der Effekt war jedoch nicht so ausgeprägt, weil der Widerstand und damit die erzeugte Wärmemenge schwächer als proportional der absoluten

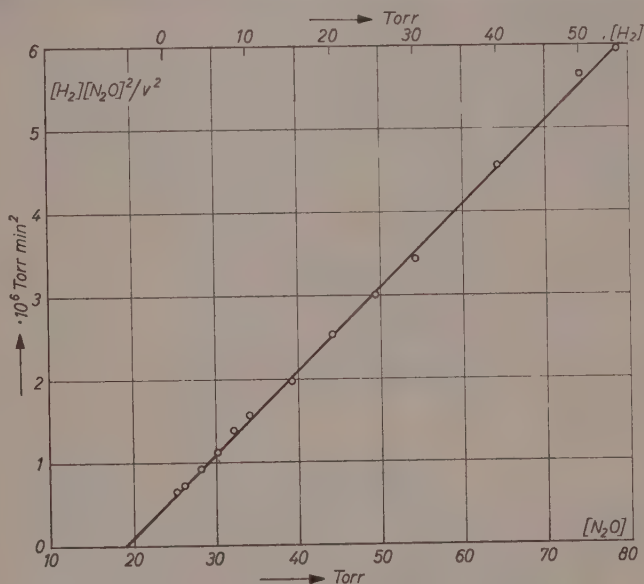


Abb. 3. 95 Pt/5 Au, 970° K, 84 Torr  $N_2O$  + 60 Torr  $H_2$

Temperatur wächst. So konnte auch unter Wasserstoffüberschuß gemessen werden, obgleich hier die Kurven etwas unruhiger wurden. Im ganzen waren sie aber glatter als bei Gold und gut reproduzierbar.

Auch die Geschwindigkeitsgleichung war dieselbe wie an Gold. Trägt man nämlich  $\frac{[N_2O]^2 [H_2]}{v^2}$  gegen  $[H_2]$  oder  $[N_2O]$  auf (Abb. 3), so erhält man stets Geraden, die die Druckachse zwischen dem Nullpunkt der  $[H_2]$ - und dem der  $[N_2O]$ -Skala schneiden. Man erhält so

$$\frac{[N_2O]^2 [H_2]}{v^2} = \frac{1}{A^2} (B[H_2] + C[N_2O])$$

oder

$$v = A [N_2O] \left( \frac{[H_2]}{B[H_2] + C[N_2O]} \right)^{1/2}. \quad (6)$$

Abgesehen von einer leichten Geschwindigkeitserhöhung gegenüber Gl. (6) zu Ende der Reaktion bei Wasserstoffüberschuß sind hier im Gegensatz zu Gold keine Abweichungen von Gl. (6) zu bemerken. Das Verhältnis  $B : C$  ist ein wenig abhängig von der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und liegt für  $N_2O$ -Überschuß bei 4 : 1, für Wasserstoffüberschuß meist etwas unter 1; für  $[H_2] \approx [N_2O]$  läßt es sich schlecht bestimmen.

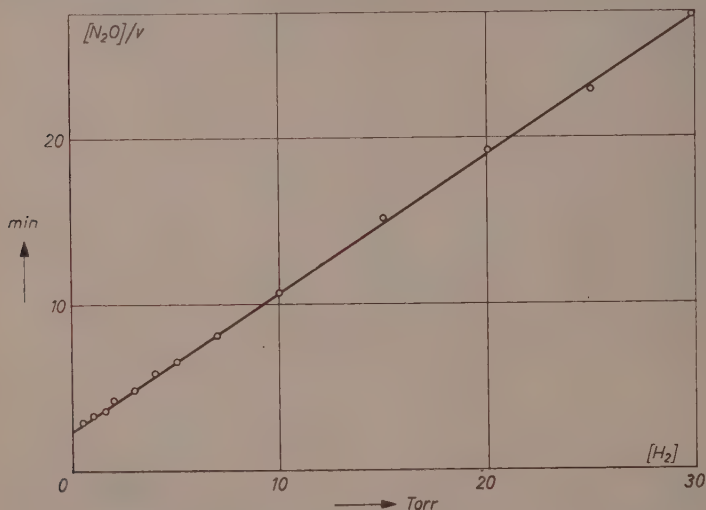


Abb. 4. Platin, 623°K, 31,6 Torr  $H_2$  + 31,2 Torr  $N_2O$

3.3. An Platin folgt die Reaktion der Gleichung

$$v = \frac{k [N_2O]}{1 + b [H_2]} \quad (7)$$

Ein Beispiel zeigt Abb. 4, wo  $\frac{[N_2O]}{v}$  gegen  $[H_2]$  aufgetragen ist. Aus dem Achsenabschnitt und der Steigung der Geraden

$$\frac{[N_2O]}{v} = \frac{1}{k} + \frac{b}{k} [H_2]$$

lassen sich  $b$  und  $k$  berechnen.

Während die einzelnen Reaktionen sehr genau der Gl. (7) folgten, war bei tiefen Temperaturen die Reproduzierbarkeit der Konstanten  $b$

und  $k$  mangelhaft. Erst oberhalb  $600^\circ K$  konnten nach Ausglühen im Vakuum ziemlich gleichbleibende Werte erhalten werden. Im Bereich von  $600$  bis  $700^\circ K$  wurden dann die Aktivierungsenergie und die Adsorptionswärme bestimmt. Die Meßdaten sind in Tab.1 wiedergegeben.

Tabelle 1. Geschwindigkeits- und Adsorptionskonstanten (Gl.7) an  $Pt$ 

$T^\circ K$	586	598	617	631	662	665	669	684
$1000/T$	1,706	1,670	1,623	1,585	1,510	1,504	1,495	1,461
$b \text{ Torr}^{-1}$	0,86	0,625	0,370	0,286	0,143	0,137	0,099	0,067
$\lg b + 2$	1,934	1,796	1,568	1,456	1,156	1,137	0,996	0,826
$k \text{ min}^{-1}$	0,278	0,338	0,37	0,40	0,42	0,39	0,43	0,375
$\lg k + 1$	0,444	0,529	0,568	0,602	0,623	0,592	0,634	0,574

Aus den Gleichungen der ARRHENIUS-Geraden ergeben sich die „scheinbare Aktivierungsenergie“ und die Adsorptionswärme:

$$\lg b = -7,3 + \frac{4250}{T}, \quad (8)$$

$$\lg k = 0,46 - \frac{575}{T}, \quad (9)$$

$$\lambda_{H_2} = \frac{4250 \cdot R}{0,434} = 19,4 \pm 2 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}},$$

$$q = \frac{575 \cdot R}{0,434} = 2,6 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}.$$

3.4. An 20  $Pt/80 Au$  ergab sich immer nullte Ordnung nach Wasserstoff und erste Ordnung nach Stickoxydul (Abb. 5):

$$v = k [N_2O]. \quad (10)$$

Bei Temperaturen um  $1000^\circ K$  wurde dabei mit abnehmendem  $H_2$ -Druck bei  $N_2O$ -Überschuß die Reaktion plötzlich langsam. Danach, und auch bei noch höheren Temperaturen, verlief die Reaktion mit der Geschwindigkeit, die der bloßen Zersetzung des Stickoxyduls



entspricht, wobei der entstandene Sauerstoff schnell mit Wasserstoff abreagiert. Auch diese zwei Reaktionen — Hochtemperaturreaktion und der für sich gemessene  $N_2O$ -Zerfall — folgten Gl.(10). Sauerstoff- oder Stickoxydulhemmung trat nicht auf. Hier ist offensichtlich eine völlige Veränderung der Oberfläche unter Bildung eines Oberflächenoxyds eingetreten, wie sie CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> an reinem Platin auch finden.

Die Aktivierungsenergien wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten bestimmt. Die Meßdaten sind in Tab.2 angegeben. Dabei bedeuten  $k_a$  und  $k_b$  die Konstanten der Reaktion bei

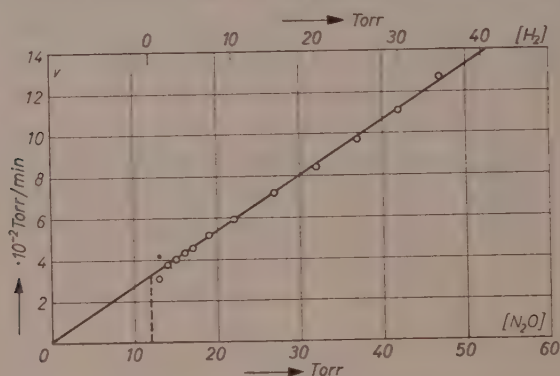


Abb. 5. 20 Pt/80 Au, 923° K, 40 Torr  $H_2$  — 52 Torr  $N_2O$

tiefen bzw. hohen Temperaturen und  $k_c$  die der  $N_2O$ -Zersetzung ohne Wasserstoff. Da die Geschwindigkeit als Druckabnahme bzw. -zunahme gemessen wurde, ist  $k_b$  doppelt so groß wie  $k_c$  (der empirische Faktor ist 2,8).

Tabelle 2. Tief( $k_a$ )-, Hoch( $k_b$ )-temperaturkonstante und Zerfallskonstante ( $k_c$ ) an 20 Pt/80 Au

$T$ °K	715	802	889	976	1063	1150	1237
$1000 T$	1,40	1,25	1,12	1,02	0,94	0,87	0,81
$10^3 k_a \text{ min}^{-1}$	0,97	1,58	2,3	3,3			
$\lg k_a + 6$	2,99	3,20	3,36	3,52			
$10^3 k_b \text{ min}^{-1}$					1,6	3,5	8,0
$\lg k_b + 6$					3,20	3,54	3,90
$10^3 k_c \text{ min}^{-1}$	0,003			0,22	0,55	1,5	2,75
$\lg k_c + 6$	0,48			2,34	2,74	3,18	3,44

Aus den Gleichungen der drei ARRHENIUS-Geraden ergeben sich die Aktivierungsenergien:

$$\lg k_a = -1,04 - \frac{1400}{T}, \quad (12)$$

$$\lg k_b = 1,96 - \frac{5040}{T}, \quad (13)$$

$$\lg k_c = 1,51 - \frac{5040}{T}, \quad (14)$$

$$q_a = \frac{1400 R}{0,434} = 6,4 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}},$$

$$q_b = \frac{5040 R}{0,434} = 23,0 \pm 1 \frac{\text{kcal}}{\text{Mol}}.$$

#### 4. Diskussion

Die kinetischen Ergebnisse Gln.(6), (7) und (10) zeigen sehr verschiedene Reaktionstypen an. Während Gln.(7) und (10) Ausdruck einfacher Reaktionsmechanismen zwischen den adsorbierten Reaktionspartnern sind, muß Gl.(6) als Geschwindigkeitsgleichung eines Mechanismus mit Raumketten gedeutet werden. Dieser kommt zustande, weil an den entsprechenden Metallen (Gold und 95  $Pt/5 Au$ ) der aus  $N_2O$  entstehende Sauerstoff den Wasserstoff von der Katalysatorfläche verdrängt. Dieser muß dann aus der Gasphase reagieren, wobei sich eine Kettenreaktion nach bekanntem Mechanismus<sup>17, 18</sup> anschließt. Auch der Übergang zur Hochtemperaturreaktion an 20  $Pt/80 Au$  beruht auf Verdrängung des Wasserstoffs, doch weicht hier die Reaktion auf einen anderen Mechanismus aus. Dasselbe gilt für den Wechsel im Mechanismus, den CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> an Platin bei Temperaturerhöhung fanden.

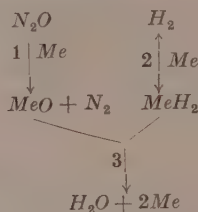
4.1. Die von den Reaktionspartnern bedeckten Oberflächenanteile und die Geschwindigkeiten nach Gl.(7) und (10) lassen sich nach dem umseitigen Schema ableiten, wo  $Me$  einen freien Platz am Katalysator bedeutet und  $MeO$  und  $MeH_2$  adsorbierten Sauerstoff und Wasserstoff.

<sup>17</sup> H. W. MELVILLE, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A **142** (1933) 524; **146** (1934) 737, 760.

<sup>18</sup> H. A. TAYLOR und N. ZWIEBEL, *J. chem. Physics* **14** (1946) 539.



Reaktion 2 ist reversibel, Reaktion 1 nicht<sup>19</sup>, Sauerstoffdesorption aus  $MeO$  tritt nicht mit vergleichbarer Geschwindigkeit auf.



Die Anwendung des BODENSTEINSCHEN Prinzips ergibt folgende Gleichungen (mit  $\sigma_A$ : von  $A$  bedeckter Anteil der Katalysatorfläche,  $k_n$  und  $v_n$ : Reaktionskonstante und Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion  $n$  des Schemas):

$$\frac{d\sigma_O}{dt} = 0 = k_1 [N_2O] (1 - \sigma_O - \sigma_{H_2}) - k_3 \sigma_O \sigma_{H_2}, \quad (15)$$

$$\frac{d\sigma_{H_2}}{dt} = 0 = k_2 [H_2] (1 - \sigma_O - \sigma_{H_2}) - k_{-2} \sigma_{H_2} - k_3 \sigma_O \sigma_{H_2}. \quad (16)$$

Diese Gleichungen sind für

$$\sigma_O = 1, \quad \sigma_{H_2} = 0 \quad (17)$$

immer erfüllt. Für

$$\sigma_O \neq 0, \quad \sigma_{H_2} \neq 0, \quad 1 - \sigma_O - \sigma_{H_2} \neq 0 \quad (18)$$

ergibt sich aber

$$\frac{k_2 [H_2]}{k_1 [N_2O]} = 1 + \frac{k_{-2}}{k_3 \sigma_O} \quad (19)$$

und daraus

$$\sigma_O = \frac{k_1 k_{-2} [N_2O]}{k_3 (k_2 [H_2] - k_1 [N_2O])}. \quad (20)$$

Ebenso folgt aus Gl.(15) und (16):

$$(k_1 [N_2O] - k_2 [H_2]) (1 - \sigma_O) = (k_1 [N_2O] - k_2 [H_2] - k_{-2}) \sigma_{H_2} \quad (21)$$

und mit Gl.(20):

$$\sigma_{H_2} = \frac{k_2 k_3 [H_2] - k_1 k_3 [N_2O] - k_1 k_{-2} [N_2O]}{k_2 k_3 [H_2] - k_1 k_3 [N_2O] + k_{-2} k_3}. \quad (22)$$

Die Gesamtgeschwindigkeit für den betrachteten Mechanismus ist dann

$$v = -\frac{d[N_2O]}{dt} = k_3 \sigma_O \sigma_{H_2}. \quad (23)$$

<sup>19</sup> R. SUHRMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56 (1952) 351.

Gl. (20) und (22) geben  $\sigma$ -Werte zwischen 0 und 1, solange

$$k_1 k_{-2} [N_2O] \leq k_3 (k_2 [H_2] - k_1 [N_2O]) \quad (24)$$

oder gleichbedeutend

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k [H_2]}{k_1 [N_2O]} \geq \frac{k_3 + k_{-2}}{k_3} = 1 + \frac{k_{-2}}{k_3} \quad (25)$$

gilt. Steht aber in Gl. (25)  $<$ , so folgen physikalisch sinnlose Werte, und anstelle von Gl. (20) und (22) tritt Gl. (17). Dadurch wird nach Gl. (23)  $v = 0$ , und die Reaktion weicht auf einen anderen Mechanismus aus.

Gl. (25) gibt die scharfe Grenze an, bis zu der sich Wasserstoff in der Adsorptionsschicht halten kann. Dies ist der Fall, solange der Wasserstoff von allen frei werdenden Katalysatorplätzen ebenso viele wie der Sauerstoff besetzt und dazu noch einen seiner Desorption entsprechenden Anteil.

Für Platin gelten offensichtlich die Bedingungen

$$k_1 \ll k_2, \quad k_1 \ll k_3, \quad b = \frac{k_2}{k_{-2}},$$

da sich dann die Geschwindigkeitsgleichung übereinstimmend mit Gl. (7) ergibt zu

$$v = k_3 \sigma_O \sigma_{H_2} = k_3 \frac{k_1 [N_2O]}{k_3 b [H_2]} \cdot \frac{b [H_2]}{1 + b [H_2]} = \frac{k_1 [N_2O]}{1 + b [H_2]}. \quad (26)$$

Entsprechend gilt für 20 Pt/80 Au

$$k_1 \ll k_2, \quad k_1 \ll k_3, \quad k_2 \ll k_{-2}, \quad k_1 k_{-2} \ll k_2 k_3,$$

damit die Geschwindigkeitsgleichung

$$v = k_3 \sigma_O \sigma_{H_2} = k_3 \frac{k_1 k_{-2} [N_2O]}{k_2 k_3 [H_2]} \cdot \frac{k_2 [H_2]}{k_{-2}} = k_1 [N_2O] \quad (27)$$

mit Gl. (10) übereinstimmt. Nun nimmt mit steigender Temperatur  $k_1$  stark zu. Dann wird bei 1000°K und  $N_2O$ -Überschuß während der Reaktion schließlich  $[H_2]$  so klein, daß Gl. (25) nicht mehr gilt und die Reaktion nach diesem Mechanismus aufhört. (Dasselbe tritt nach CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> an Platin ein.) Jetzt wird nur noch in langsamer Reaktion Sauerstoff desorbiert, der dann — wohl in der Gasphase — schnell mit Wasserstoff abreagiert.

Die gemessenen Aktivierungsenergien der Tieftemperaturreaktionen beziehen sich nach Gl. (26) und (27) nur auf Reaktion 1. Sie sind nach der üblichen Bezeichnungsweise scheinbare,  $q_s$ , die außer der wahren,  $q_w$ , noch die Adsorptionswärme,  $\lambda_{N_2O}$ , enthalten:

$$q_{s_1} = q_{w_1} - \lambda_{N_2O}.$$

Die temperaturunabhängigen Faktoren in Gl. (8), (9), (12) und (13) lassen sich mit den nach SCHWAB und DRIKOS<sup>20</sup> theoretisch berechneten vergleichen.  $\lg b_0 = -7.3$ . Gl. (8) entspricht genau dem theoretischen Wert. Für  $k_0$  ergibt sich für unsere Versuchsanordnung

$$k_0 = \frac{\bar{T}F}{V} \cdot \left( \frac{R}{2\pi MT} \right)^{1/2} \\ = \frac{240 \text{ K} \cdot 0.5 \text{ cm}^2}{6.50 \text{ cm}^3} \left( \frac{8.3 \cdot 10^7 \text{ erg} \cdot \text{K} \cdot \text{Mol}}{6.3 \cdot 44 \text{ Mol} \cdot 1000 \text{ K}} \right)^{1/2} = 3.5 \text{ sec}^{-1}$$

( $\bar{T}$ : mittlere Temperatur des Gases;  $F$ : Katalysatorfläche;  $V$ : Gefäßvolumen;  $M$ : Molgewicht des reagierenden Stoffes, hier  $N_2O$ ;  $R$ : Gaskonstante). Zum Vergleich folgen die gemessenen Werte, von Minuten auf Sekunden umgerechnet:

Platin:	$k_0 = 10^{0.46-1.78} = 0.048 \text{ sec}^{-1}$	aus Gl. (9)
20 Pt 80 Au:	$k_{01} = 10^{-1.04-1.78} = 0.0015 \text{ sec}^{-1}$	aus Gl. (12)
20 Pt 80 Au:	$k_{02} = 10^{1.96-1.78} = 1.5 \text{ sec}^{-1}$	aus Gl. (13)

Den theoretischen Wert erreicht also nur die Hochtemperaturreaktion an 20 Pt 80 Au mit der sauerstoffbedeckten Oberfläche, sonst liegt  $k_0$  zu tief. Aus den Werten von CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> an Platin ließe sich dagegen formal eine Aktivierungsenergie von 110 kcal Mol und ein  $k_0$  von etwa  $10^{30} \text{ sec}^{-1}$  berechnen, was physikalisch unmöglich ist, da die Aktivierungsenergie des  $N_2O$ -Zerfalls nur 32 kcal Mol beträgt<sup>21</sup> und der theoretische Höchstwert für die betrachtete Anordnung bei etwa  $2 \text{ sec}^{-1}$  liegt<sup>20</sup>. Die einfache ARRHENIUS-

$N_2O$  Gleichung ist in diesem Fall also nicht geeignet. Reaktionsschritt 1 sinnvoll zu beschreiben, und es ist fraglich, ob sie es für unsere Fälle ist.

4.2. An Gold und 95 Pt 5 Au ist von vornherein

Gl. (25) nicht erfüllt und daher die Oberfläche frei von adsorbiertem Wasserstoff. Der obige Mechanismus kann daher nicht ablaufen. Hier tritt aber nach Gl. (6) ein anderer Ersatzmechanismus ein, als bei der Hochtemperaturreaktion an 20 Pt 80 Au. Gl. (6) scheint uns nicht anders deutbar, denn als Ausdruck nebenstehenden Schemas, das in Schritt 1 mit dem ersten übereinstimmt. In Schritt 4 reagiert der Wasserstoff aus der Gasphase, wobei sich Raumketten

<sup>20</sup> G.-M. SCHWAB und G. DRIKOS, Z. physik. Chem. B **52** (1942) 234.

<sup>21</sup> C. N. HINSHELWOOD und C. R. PRICHARD, J. chem. Soc. **127** (1925) 327.

ausbilden (Schritt 5 und 6), die durch Rekombination der Kettenträger im Dreierstoß (Schritt 7) abgebrochen werden. Dieser Mechanismus stimmt ab Schritt 5 mit dem von MELVILLE<sup>17</sup> für die homogen thermische und die Photoreaktion gefundenen überein, den auch TAYLOR und ZWIEBEL<sup>18</sup> bestätigen.

Die Anwendung des BODENSTEINSchen Prinzips ergibt folgende Gleichungen (mit  $\sigma_0 = 1$  und den Bezeichnungen wie in 4.1):

$$\frac{d[H]}{dt} = 0 = k_4 [H_2] - k_5 [H] [N_2O] + k_6 [OH] [H_2] - 2 k_7 [H]^2 [X] \quad (28)$$

$$\frac{d[OH]}{dt} = 0 = k_4 [H_2] + k_5 [H] [N_2O] - k_6 [OH] [H_2] \quad (29)$$

Durch Addition folgt

$$k_4 [H_2] - k_7 [H]^2 [X] = 0$$

$$[H]^2 = \frac{k_4 [H_2]}{k_7 [X]}, \quad (30)$$

und durch Subtraktion, wenn man für lange Ketten  $v_7$  gegen  $v_5$  und  $v_6$  vernachlässigt,

$$k_5 [H] [N_2O] - k_6 [OH] [H_2] = 0$$

$$[OH] = \frac{k_5 [N_2O]}{k_6 [H_2]} \cdot [H]. \quad (31)$$

Die Gesamtgeschwindigkeit ist dann

$$v = -\frac{d[N_2O]}{dt} = k_5 [H] [N_2O] = k_5 [N_2O] \left( \frac{k_4 [H_2]}{k_7 [X]} \right)^{1/2}. \quad (32)$$

Da  $N_2$  keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat, kann man  $k_7 [X]$  schreiben als  $k_7 (a [H_2] + b [N_2O])$  und erhält so genau die Form der Gl. (6):

$$v = k_5 [N_2O] \left( \frac{k_4 [H_2]}{k_7 (a [H_2] + b [N_2O])} \right)^{1/2}. \quad (33)$$

Die leichte Erhöhung der Geschwindigkeit gegenüber Gl. (6) an 95 Pt/5 Au bei verschwindendem  $N_2O$  (siehe 3.2) scheint darauf hinzuweisen, daß hier schon wieder der erste Mechanismus abläuft und einen Teil der Reaktion übernimmt.

Die Messung einer Aktivierungsenergie ist hier natürlich bedeutungslos, da nur  $k_4$  sich auf eine Reaktion bezieht, die am Katalysator bei der gemessenen Temperatur vor sich geht, während  $k_5$  und  $k_7$  Reaktionen im Gasraum beschreiben, dessen Temperatur inhomogen ist und die Erhöhung der Drahttemperatur nur teilweise mitmacht.

Ein Vergleich mit den Reaktionsgeschwindigkeiten, die MELVILLE<sup>17</sup> für die homogene Reaktion fand, zeigt, daß unsere Reaktionen echte Katalysen sind. Sie verlaufen etwa so schnell, wie eine homogene Reaktion es täte, wenn  $1/10$  des Reaktionsvolumens auf voller Drahttemperatur wäre.

Der 2. Mechanismus läßt sich völlig analog für eine Kettenreaktion in der Adsorptionsschicht formulieren, doch fällt dann, da kein Stoßpartner zum Kettenabbruch nötig ist, der Faktor  $[X]$  im Nenner von Gl. (32) weg, was zu Widersprüchen mit den Experimenten führt. Die Gesamtordnung wäre dann stets um  $1/2$  zu groß.

Ein Kettenabbruch nach



ist mit den Ergebnissen nicht vereinbar, da wegen Gl. (31) sonst Gl. (30) lauten müßte:

$$k_4 [H_2] - \left( k_7 + k_8 \frac{k_5 [N_2O]}{k_6 [H_2]} \right) [H]^2 [X] = 0.$$

Dies ergäbe für Gl. (32)

$$v = k_5 [N_2O] \left( \frac{k_4 [H_2]}{\left( k_7 + k_8 \frac{k_5 [N_2O]}{k_6 [H_2]} \right) [X]} \right)^{1/2}.$$

Dann müßte an Gold und an 95 Pt/5 Au bei  $N_2O$ -Überschuß zum Schluß wegen  $[N_2O] \gg [H_2]$  eine erste Ordnung nach  $H_2$  auftreten. Auch MELVILLE<sup>17</sup> findet bei der homogenen Reaktion keinen Kettenabbruch nach Gl. (34) und erklärt dies mit der Vermutung, daß

$$\frac{k_5}{k_6} \ll 1 \text{ ist.}$$

Diese Übereinstimmung mit<sup>17</sup> und das Auftreten des Faktors  $[X]$  (siehe oben) zusammen mit der Form der Geschwindigkeitsgleichung lassen den Raumkettenmechanismus als gesichert erscheinen. Auch der geringe Akkommodationskoeffizient des Wasserstoffs spricht gegen stärkere  $H_2$ -Adsorption und -Aktivierung, so daß seine Verdrängung durch stark adsorbierten Sauerstoff verständlich ist.

Mit unseren Messungen können wir nicht entscheiden, ob Schritt 4 zu zwei freien Radikalen führt oder ob das Hydroxyl aus Schritt 4 adsorbiert bleibt und erst durch Schritt 6 der zweite Kettenträger frei wird.

Es ist möglich, daß der zweite Mechanismus auch an Platin bei hohen Temperaturen auftritt. CASSEL und GLÜCKAUF<sup>15</sup> geben zwar als Geschwindigkeitsgleichung

$$v = \frac{[N_2O]}{A + B [N_2O]}$$

an, wobei sie  $[H_2]$  wegen ihres hohen Wasserstoffdruckes in die Konstanten hineinziehen. Ihre Ergebnisse lassen sich aber, ohne daß die Abweichungen größer würden, auch durch

$$v = \frac{[N_2O]}{(A + B [N_2O])^{1/2}}$$

darstellen, was unserer Gl. (33) entspricht.

4.3. Das  $>$ - oder  $<$ -Zeichen in Gl. (25) entscheidet darüber, welcher der beiden Mechanismen abläuft. Der eigenartige Wechsel zwischen  $>$  und  $<$ , der sich in der Zusammenstellung der Tab. 3

Tabelle 3

Platin bis 700° K ab 775° K nach <sup>15</sup>	$k_1; 700^\circ K = 0,4$	$k_1 \leq k_2, k_3$	$k_2 \approx k_{-2}$	$k_2 k_3 > k_1 (k_{-2} + k_3)$
95 Pt/5 Au			$\leq$	$<$
20 Pt/80 Au bis 1000° K ab 1000° K	$k_1; 700^\circ K = 0,0009$	$k_1 \leq k_2, k_3$	$\leq$ $\leq$	$>$ $<$
Gold			$k_2 \leq k_{-2}$	$k_2 k_3 < k_1 (k_{-2} + k_3)$

zeigt, beruht nun auf der verschiedenen Abhängigkeit der einzelnen Reaktionskonstanten von der Katalysatorzusammensetzung. (In der Tabelle sind die  $[H_2]$  und  $[N_2O]$  weggelassen, da sie von ähnlicher Größe sind.)

Beim Übergang von Platin zu 95 Pt/5 Au wird die Wasserstoffadsorption, also  $k_2/k_{-2}$  wesentlich kleiner, wie der geringe Akkommodationskoeffizient und das an der nächsten Legierung explizit abgeleitete Ergebnis  $k_2 \leq k_{-2}$  zeigen. Dadurch springt das  $>$ -Zeichen um in  $<$ . Geht man nun weiter zu 20 Pt/80 Au, so nimmt auch  $k_1$  stark ab [siehe Gl. (9) und (12)]. So wird noch einmal das  $>$ -Zeichen verwirklicht. Daß wir hier, wie auch an Platin, nur eben die Grenze überschritten haben, zeigt das Umspringen in die Hochtemperaturreaktion.



Beim Übergang zu Gold läßt sich dann aber mit unseren Messungen nicht entscheiden, welche Konstanten,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_{-2}$  oder  $k_3$ , für den neuen Wechsel nach  $<$  maßgebend sind, da der Raumkettenmechanismus keine Bestimmung von Einzelkonstanten zuließ.

Bei Erhöhung der Fermi-Kante des Platins durch Zulegieren von Gold nimmt die Wasserstoffadsorption stark ab, was mit dem bekannten Donatorcharakter des Wasserstoffs übereinstimmt. Dagegen nimmt auch  $k_1$  von Platin zu 20 Pt/80 Au ab, obwohl  $N_2O$  als Elektronenakzeptor bekannt ist<sup>19</sup>. Es ist allerdings fraglich, ob die  $k_1$ -Werte ohne weiteres vergleichbar sind, da die temperaturunabhängigen Faktoren  $k_0$  weder untereinander, noch mit der Theorie übereinstimmen (siehe 4.1.). Eine eindeutige Analyse des Einflusses der elektronischen Struktur des Katalysators auf das komplizierte Zusammenspiel der vielen Reaktionskonstanten ist daher zur Zeit noch nicht möglich.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für ein Stipendium (H.K.), der Deutschen Forschungsgemeinschaft für apparative Unterstützung, sowie Herrn Dr. RUTHARDT und der Firma W. C. Heraeus, Hanau, für die Überlassung der Legierungsproben.

## Kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von Polystyrollösungen

Von

G. V. SCHULZ und A. HORBACH\*

Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 4. 7. 59)

### Zusammenfassung

Die Verdünnungswärmen von Polystyrolen (*PSI*) verschiedenen Molekulargewichts in Benzol, Toluol, Äthylbenzol und Cyclohexan werden kalorimetrisch bestimmt. Die Meßergebnisse werden im Zusammenhang mit osmotischen Messungen dazu verwendet, das chemische Potential des Lösungsmittels in der Lösung  $\mu_1$ , die Verdünnungsenthalpie  $h_1$  und die Verdünnungsentropie  $ts_1$  in Abhängigkeit von der Konzentration und dem Molekulargewicht zu bestimmen.

Die phänomenologisch-thermodynamische Analyse führt zu dem Ergebnis, daß die exothermen Systeme (*PSI* in Benzol, Toluol, Äthylbenzol) grundsätzliche Verschiedenheiten gegenüber dem stark endothermen System (*PSI*-Cyclohexan) aufweisen. In den *exothermen* Systemen ist die differentielle Verdünnungsenthalpie dem Quadrat der Konzentration proportional und unabhängig vom Molekulargewicht. Die Exzeßentropie der Verdünnung nähert sich bei hohen Molekulargewichten dem Wert 0.

In *endothermen* Systemen hängen Verdünnungswärme und Verdünnungsentropie stark vom Molekulargewicht und der Temperatur ab. Der 2. Virialkoeffizient  $B$  ist eine kleine Differenz der sich annähernd gegenseitig kompensierenden Enthalpie- und Entropiekoeffizienten  $B_H$  und  $B_S$ .

### I. Einleitung

Das Verständnis für das thermodynamische Verhalten hochpolymerer Lösungen ist in letzter Zeit durch zahlreiche statistisch-thermodynamische Arbeiten<sup>1</sup> vertieft worden, denen zur Zeit ein

\* Dissertation Mainz 1956.

<sup>1</sup> Bezüglich der Literatur vgl. die zusammenfassenden Berichte von M. KURATA, H. YAMAKAWA und H. UTTGAMA in Makromolekulare Chem. **34** (1959) 139; W. STOCKMAYER ebenda **35** (1959 im Druck); ferner G. V. SCHULZ, H. INAGAKI und R. KIRSTE, Z. physik. Chem. im Druck.

noch ziemlich spärliches experimentelles Material gegenübersteht. Dadurch werden oft Befunde an einem speziellen System verallgemeinert und die große Mannigfaltigkeit im thermodynamischen Verhalten der Lösungen nicht genügend beachtet. In dieser und einigen nachfolgenden Arbeiten wird über Versuche an verschiedenartigen Systemen berichtet, die uns einen besseren Überblick über die charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften makromolekularer Lösungen geben sollen.

Die theoretischen Überlegungen knüpfen meistens an den 2. Virialkoeffizienten ( $VK$ ) des osmotischen Druckes  $\pi$  an, der als Konstante  $A_2$  bzw.  $B$  in den beiden äquivalenten Reihenentwickelungen

$$\pi = RT \left( \frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right) \quad (1)$$

bzw.

$$\pi = \frac{RTc}{M} + Bc^2 + Cc^3 + \dots \quad (2)$$

auftritt ( $M$  = Molekulargewicht des Polymeren,  $c$  = dessen Konzentration in g pro Volumeinheit). Im folgenden wird zur Charakterisierung der Lösungen die Größe  $B$  verwendet.

$B$  hängt in jedem speziellen System vom Molekulargewicht und der Temperatur ab. Eine experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes erlaubt es, den 2. Virialkoeffizienten in einen *Entropiekoeffizienten*  $B_S$  und einen *Enthalpiekoeffizienten*  $B_H$  zu zerlegen<sup>2,3,4,5</sup>:

$$B = B_S + B_H. \quad (3)$$

Bei der Definition dieser drei Koeffizienten geht man zweckmäßig vom chemischen Potential des Lösungsmittels in der Lösung  $\Delta\mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0$  ( $\mu_1^0$  = chemisches Potential des reinen Lösungsmittels) und den analog normierten Größen  $\Delta s_1$  und  $\Delta h_1$  aus. Führt man das Zusatzpotential

$$\Delta\mu_1^E = \Delta\mu_1 - RT \ln x_1 \quad (4)$$

<sup>2</sup> G. V. SCHULZ und H. DOLL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56** (1952) 248; **57** (1953) 841.

<sup>3</sup> G. V. SCHULZ und H. HELLFRITZ, ebenda **57** (1953) 835.

<sup>4</sup> G. V. SCHULZ und H. MARZOLPH, ebenda **58** (1954) 211.

<sup>5</sup> G. V. SCHULZ und H. J. CANTOW, ebenda **60** (1956) 517.

und die zusätzliche Verdünnungsentropie

$$\Delta s_1^E = \Delta s_1 - R \ln x_1 \quad (5)$$

( $x_1$  = Molenbruch des Lösungsmittels) ein, und beachtet die allgemeine Beziehung

$$\pi = - \Delta \mu_1 / \bar{v}_1 \quad (6)$$

( $\bar{v}_1$  = partielles Molvolumen des Lösungsmittels in der Lösung), so lassen sich in einem Konzentrationsgebiet, in welchem der 3. Virialkoeffizient unberücksichtigt bleiben kann, die drei Koeffizienten aus Gl.(3) folgendermaßen definieren:

$$B = - \frac{\Delta \mu_1^E}{\bar{v}_1 c^2} \quad (7)$$

$$B_S = \frac{T \Delta s_1^E}{\bar{v}_1 c^2} \quad (8)$$

$$B_H = - \frac{\Delta h_1}{\bar{v}_1 c^2} \quad (9)$$

( $\Delta h_1$  = differentielle Verdünnungswärme pro Mol Lösungsmittel). In diesem Sinne werden sie im folgenden verwendet\*.

Die experimentelle Aufteilung des 2. Virialkoeffizienten in den Enthalpie- und den Entropiekoeffizienten kann durch Messung der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Druckes<sup>2,3</sup> oder der Lichtstreuung<sup>6</sup> vorgenommen werden. Andererseits besteht die Möglichkeit,  $\Delta h_1$  und damit  $B_H$  auch direkt kalorimetrisch zu bestimmen. In der vorliegenden Arbeit werden kalorimetrische Messungen an Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts in einigen Lösungsmitteln vorgenommen und zusammen mit osmotischen Messungen zu einer eingehenderen thermodynamischen Analyse der betreffenden binären Systeme verwendet.

## II. Meßmethode

### a) Größenordnungsmäßige Betrachtungen zur Kalorimetrie hochpolymerer Lösungen

Die Absolutwerte von  $\Delta h_1$  und  $\Delta s_1^E$  sind bei makromolekularen Lösungen nicht sehr hoch; sie kommen jedoch sehr stark zur Geltung, da der Idealterm des chemischen Potentials des Lösungsmittels bzw. der Verdünnungsentropie  $-RT \ln x_1$  bzw.  $R \ln x_1$  — bei hohem Molekulargewicht und niedriger Gewichts-

\* Bei der direkten Ableitung von  $B_S$  und  $B_H$  aus  $B$  muß der Ausdehnungskoeffizient des Lösungsmittels  $\alpha$  berücksichtigt werden. Es ist daher  $B_S = T(\partial B / \partial T) + \alpha T B$  und  $B_H = B(1 - \alpha T) - T(\partial B / \partial T)$ .

<sup>6</sup> H.-J. CANTOW, Z. physik. Chem. Neue Folge 7 (1956) 58.

konzentration der Komponente 2 außerordentlich klein ist. Gerade die verdünnten Lösungen dieser Mischsysteme sind aber von besonderem Interesse, da in letzter Zeit durch zahlreiche theoretische Arbeiten ein sehr eingehendes Verständnis der Beziehungen zwischen Größe und Gestalt der Makromoleküle sowie der energetischen Wechselwirkung der Lösungskomponenten einerseits und den makroskopischen Eigenschaften der Lösungen andererseits für den Bereich niedriger Konzentrationen eröffnet wurde.

Da die differentielle Verdünnungswärme einer direkten kalorimetrischen Messung nicht zugänglich ist, muß das Kalorimeter so konstruiert werden, daß es die Enthalpiedifferenz zwischen endlichen Konzentrations- bzw. Verdünnungszuständen erfaßt. Grundsätzlich gibt es hierfür drei Möglichkeiten. Man geht von reinen Zuständen bzw. Grenzzuständen des Systems aus, indem man (1) die Lösungswärme (Mischungswärme) der beiden *reinen* Komponenten in verschiedenen Mischungsverhältnissen mißt, oder indem man (2) endliche Konzentrationen auf praktisch „unendliches“ Volumen verdünnt. Die intermediäre Verdünnungswärme zwischen zwei Konzentrationen erhält man dann durch Differenzbildung. Der dritte Weg besteht in der Verdünnung von einer Anfangskonzentration auf eine definierte Endkonzentration.

Der *erste Weg* ist bei hochpolymeren Stoffen dadurch sehr erschwert, daß bei der Mischung reiner Komponenten ein von der Mischung selbst unabhängiger Energiebetrag, der vom Zusammenbruch des Glaszustandes herrührt, einen überwiegenden Beitrag liefert. Die gemessene Lösungswärme  $Q_L$  setzt sich also aus zwei Anteilen, der Glasenthalpie\*  $H_{gi}$  und der eigentlichen Mischungsenthalpie  $H_m$  gemäß

$$Q_L = H_{gi} + H_m$$

zusammen. In Tab. 1 sind diese Verhältnisse für Polystyrol in Toluol und Cyclohexan dargestellt<sup>7</sup>.

Tabelle 1. Lösungswärme, Glaswärme und Mischungsenthalpie von Polystyrol ( $M = 9070$ )

$H_{gi}$ ,  $Q_L$  und  $H_m$  bezogen auf 1 g Polystyrol + 100 ccm Lösungsmittel in cal (25°C)<sup>7</sup>

Lösungsmittel	Toluol	Cyclohexan
Lösungswärme $Q_L$	— 6,8	— 2,6
Glasenthalpie $H_{gi}$	— 6,2	— 6,2
Mischungsenthalpie $H_m$	— 0,6	+ 3,6

Man sieht, daß die eigentliche Mischungswärme bei der Auflösung in Toluol nur etwa 10% des Gesamteffektes ausmacht. Da intermediäre Verdünnungswärmen in dem hier interessierenden Bereich 1 bis 10% iger Lösungen nur einen kleinen Bruchteil dieser Größe (ca.  $10^{-2}$ ) betragen, müßten Lösungswärmen

\* Bei kristallisierten Stoffen tritt an die Stelle der Glasenthalpie die Gitterenergie.

<sup>7</sup> G. V. SCHULZ, K. v. GÜNNER und H. GERRENS, Z. physik. Chem. Neue Folge 4 (1955) 192.

auf besser als 0,1% genau bestimmt werden, um die zu erwartenden Verdünnungswärmen zu erfassen, was praktisch aussichtslos ist.

Der *zweite Weg*, nämlich Lösungen endlicher Konzentration auf „unendlich“ zu verdünnen, schaltet zwar den Glaseffekt aus, bringt aber die Schwierigkeit mit sich, daß eine nicht sehr große Wärmemenge auf eine sehr große Menge des Lösungsmittels verteilt wird, so daß der Temperatureffekt äußerst gering bleibt. JENCKEL und GORCKE<sup>8</sup> konnten daher, obgleich sie ein sehr temperaturempfindliches Verdünnungskalorimeter konstruierten, die Verdünnungswärme von Polystyrol in Toluol und Äthylbenzol nicht erfassen, so daß sie zu dem Schluß kamen, daß diese Lösungen athermisch sind\*. Man darf jedoch den Begriff der Athermie nicht von der Leistungsfähigkeit einer Meßanordnung abhängig machen, sondern muß die Wärmeeffekte in Zusammenhang mit den anderen thermodynamischen Größen diskutieren, also  $h_1$  in Beziehung zu  $\Delta\mu_1$ ,  $ls_1$  usw. setzen. Für eine 3%ige Lösung von Polystyrol in Toluol ergibt sich z. B. nach osmotischen Messungen<sup>9</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \Delta\mu_1 &= -3,84 \\ \Delta h_1 &= -1,63 \\ T ls_1 &= -2,21 \end{aligned} \right\} \cdot 10^{-2} \text{ cal/Mol Lösungsmittel} \\ (\text{Molekulargewicht } 237\,000)$$

$$\Delta\mu_1^{62} = RT \ln x_1 = -0,80$$

Diese Zahlen zeigen deutlich, daß Lösungen von Polystyrol in Toluol trotz der absolut genommenen sehr kleinen Wärmeeffekte nicht als athermisch angesehen werden können. Um diese kleinen Effekte kalorimetrisch zu erfassen, erweist sich allerdings die Methode der sehr starken Verdünnung als nicht sehr geeignet.

Der *dritte Weg* besteht darin, daß man eine Anfangskonzentration  $c_a$  auf eine Endkonzentration  $c_e$  verdünnt, wobei man das Verhältnis  $c_a/c_e$  so wählt, daß ein möglichst großer Temperatureffekt resultiert. Folgende Rechnung zeigt, daß das Verhältnis  $c_a/c_e = 2$  am günstigsten ist. Bei Gültigkeit von Gl. (10) (S. 386) entsteht bei Verdünnung der Wärmebetrag

$$|\Delta H| = \text{const } w_2 (c_e - c_a).$$

( $w_2 = g$  Einwaage.) Die Temperaturänderung  $|dT|$  ist annähernd umgekehrt proportional dem Endvolumen  $V_e$ , also

$$|dT| = \text{const}' \frac{w_2}{V_e} (c_e - c_a) = \text{const}' c_e (c_e - c_a).$$

Daraus ergibt sich das Maximum des Temperatureffektes durch Nullsetzung des Differentialquotienten nach  $c_a$ .

$$\partial \Delta T / \partial c_a = \text{const}' (2c_e - c_a) = 0; c_a/c_e = 2.$$

\* Sie erhielten jedoch die Glasenthalpie in guter Übereinstimmung mit der erwähnten Arbeit von SCHULZ, v. GÜNNER und GERRENS<sup>7</sup> (vgl. dort Tab. 8 und Abb. 5).

<sup>8</sup> E. JENCKEL und K. GORCKE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **60** (1956) 573, 579.



Das im folgenden beschriebene Verdünnungskalorimeter ist nach dem Prinzip gebaut, jeweils Verdünnungen auf das doppelte Volumen kalorimetrisch zu verfolgen. Es gelingt damit, bei einer Temperaturempfindlichkeit von etwa  $0,5 \cdot 10^{-4}$  Grad noch die sehr schwachen Wärmetönungen in Benzol und Toluol bis herunter zu Verdünnungen auf etwa 1% zu erfassen.

### b) Das Kalorimeter

Wir verwendeten ein Differentialkalorimeter mit zwei Mischgefäßen aus Glas (vgl. Abb. 1). Die Absperrung von Lösung und Lösungsmittel geschah wie bei SCATCHARD<sup>9</sup> durch Quecksilber. Dieses besorgte auch die Durchmischung, nachdem das Gefäß in eine gleichmäßige Schaukelbewegung ( $\pm 50^\circ$ ; 6 volle Perioden pro Minute) versetzt wurde. Das obere geknickte Verbindungsrohr erwies sich als zweckmäßig, um eine rasche Durchmischung der Flüssigkeiten

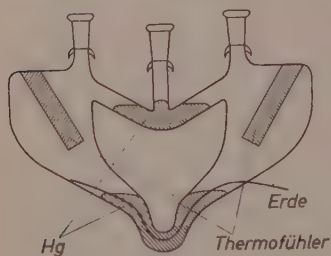


Abb. 1

Mischgefäß des Kalorimeters

zu erzielen. Die Quecksilberfüllung betrug etwa 20% des Gesamtvolumens. Die Füllung betrug je 14 cm<sup>3</sup> Lösung bzw. Lösungsmittel. Durch Modellversuche überzeugten wir uns davon, daß die Durchmischung nach einer Minute praktisch vollzogen war. Nach einer weiteren Minute war der Wärmeausgleich an den Kontaktstellen beendet.

Zwei solche Gefäße, die so genau wie es glasbläserntechnisch möglich war, übereinstimmen, befinden sich parallel zueinander auf einer Kippvorrichtung, die ähnlich wie bei BRAND<sup>10</sup> beschrieben, in ein DEWAR-Gefäß eingesenkt war. Dieses befand sich in einem Messinggefäß, das von einem Holzkasten umgeben war, der nach außen mit einer 10 cm dicken Schicht aus Glaswolle isoliert war. Das Gerät stand in einem thermokonstanten Raum, der auf  $22,9 \pm 0,1^\circ\text{C}$  eingestellt war.

Die Temperaturmessung geschah mit einer Thermosäule aus 15 Elementen, welche die Thermofühler der zwei parallel zueinander gelagerten Mischgefäße verband. Die Lötstellen waren durch Einbrennlack isoliert und zur besseren Wärmeleitung mit Quecksilber umgeben. Die Abdichtung nach außen erfolgte durch Palavit M<sup>11</sup>. Das Quecksilber in den Gefäßen, der Messingzylinder und andere Metallteile der Apparatur sowie ein Pol des Galvanometers waren geerdet. Als Zuführung zum Galvanometer wurden abgeschirmte Kabel verwendet. Das Galvanometer befand sich in einem FARADAY-Käfig, der ebenso wie das Abschirmgewebe der Zuleitungen geerdet war.

Je nach der Stärke der Effekte wurden zwei verschiedene Galvanometer benutzt. Für kleine Temperaturdifferenzen ein ZERNICKE-Galvanometer A 15

<sup>9</sup> G. SCATCHARD, L. B. TICHNOR, J. R. COATES und E. R. MC. CARTNEQ, J. Amer. chem. Soc. **74** (1952) 3721.

<sup>10</sup> H. BRAND, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 104.

<sup>11</sup> Fa. Kutzer & Co., Friedrichsdorf/Taunus.

(Kipp und Zonen, Delft) mit der Spannungskonstante  $C_v = 0,6 \cdot 10^{-7}$  Volt/mm/m, einem inneren Widerstand  $R_i$  von  $35 \, \Omega$  und einer Einstellzeit von 7 Sekunden. Für größere Temperaturdifferenzen benutzten wir das Spiegelgalvanometer SSG der Firma Ruhstrat (Göttingen) mit den Konstanten  $C_v = 0,67 \cdot 10^{-6}$  Volt/mm/m,  $R_i = 18,8 \, \Omega$ , Einstellzeit 1,2 Sekunden.

In die der Thermosäule gegenüber liegenden Thermofühler wurde je eine Heizspirale aus Konstantandraht (Widerstand 5,9 bzw. 5,1  $\Omega$ ) eingeführt. Der Draht war auf ein Porzellanröhrchen von etwa 2 cm Durchmesser aufgewickelt und in sich und nach außen durch Einbrennlack isoliert. Die so hergerichteten Heizspiralen waren im Thermofühler von Quecksilber umgeben, das wieder nach außen durch Palavit abgedichtet war.

Die Thermoelemente wurden in der üblichen Weise nicht auf Temperaturgrade, sondern auf Kalorien geeicht. Die Empfindlichkeit des ZERNICKE-Galvanometers betrug  $2 \cdot 10^{-4}$  cal/nm Ausschlag, entsprechend einer Temperaturempfindlichkeit von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  Grad. Das RUHSTRAT-Galvanometer war etwa eine Größenordnung weniger empfindlich.

Nach jeder Messung wurde eine Eichung vorgenommen, wobei die zugegebene Wärmemenge möglichst genau der beim Versuch entwickelten angeglichen wurde. Trotzdem war hierbei ein gewisser systematischer Fehler nicht ganz auszuschließen, da die elektrisch entwickelte Wärme nicht im Innern der Lösung frei wurde, sondern durch die Glaswand des Thermofühlers zugeführt wurde, so daß ein Teil nicht in die Lösung gelangte. Durch vergleichende Versuche mit Kochsalzlösungen, deren Verdünnungswärmen genau bekannt sind, wurde der hierdurch verursachte Fehler ermittelt. Er betrug praktisch unabhängig von der entwickelten Wärmemenge  $-6,9\%$  und wurde bei der Auswertung berücksichtigt.

Ein Teil der Versuche wurde mit einem einfacher konstruierten Kalorimeter durchgeführt, welches mit einem Verdünnungsverhältnis von etwa 1:10 arbeitete<sup>12</sup>.

### c) Messung und Auswertung

Die Lösungen wurden jeweils mindestens eine Woche vor dem Versuch angesetzt. Die Füllung der Apparatur erfolgte i. a. am Abend vor dem eigentlichen Versuch, so daß genügend Zeit für einen vollständigen Temperaturengleich gegeben war. Da die beiden Kalorimetergefäße nicht vollständig übereinstimmend hergestellt werden konnten, traten kleine Differenzen auf, je nachdem in welchem der beiden Mischgefäße die Mischung vorgenommen wurde. Es wurde daher jeder Verdünnungsversuch doppelt vorgenommen, indem die Funktion der beiden Glasgefäße als Mischgefäße bzw. Nullstandard (nur mit Lösungsmittel gefüllt) vertauscht wurden. Als Meßresultat wurde der Mittelwert aus zwei solchen Messungen verwendet. Bei den kleinsten Verdünnungswärmen wurde wieder ein Mittelwert aus 5 bis 6 solchen Doppelmessungen gebildet. Die Tabellen enthalten diese Mittelwerte mit ihrem quadratischen Fehler (Standardabweichung). Systematische Fehler dürften bei dieser Art der Messung und Auswertung weitgehend vermieden sein.

<sup>12</sup> A. HORBACH, Diplomarbeit Mainz 1954.

### III. Präparate und Lösungsmittel

Die Polystyrole wurden nach verschiedenen Methoden polymerisiert (vgl. Tab. 2) und anschließend fraktioniert. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgte viskosimetrisch nach der Eichkurve von MARZOLPH und SCHULZ<sup>13</sup>. Bei einigen Präparaten wurden ebullioskopische Bestimmungen nach SCHÖN und SCHULZ<sup>14</sup> ausgeführt, die mit der viskosimetrischen Eichung hinreichend übereinstimmende Werte lieferten. Der maximale Fehler der in den Tabellen angegebenen Molekulargewichte dürfte in keinem Fall 10% übersteigen.

Sämtliche Präparate sind fraktioniert und sorgfältig durch mehrmaliges Umfällen von Initiatorresten befreit. Von einer Reihe von Präparaten (aus jeder Herstellungsgruppe 1 bis 2) wurden Analysen gemacht, um zu kontrollieren, ob die kalorischen Effekte durch spezielle Endgruppen beeinflusst sein könnten, und um überhaupt zu sehen, inwieweit die Präparate chemisch eindeutig sind. Es ergab sich (vgl. Tab. 2), daß die mit Schwefelsäure in Tetrachlorkohlenstoff und mit Zinntetrachlorid hergestellten Präparate keine Schwefel- oder chlorhaltigen Endgruppen besitzen. Das Präparat mit dem Molekular-

Tabelle 2. Die verwendeten Polystyrole mit Herstellungsbedingungen und Analysendaten

Molekulargewicht	Analysenwerte
	1) Mit $H_2SO_4$ in $CCl_4$ bei 0°C polymerisiert
400	$C = 89,51\%$ ; $H = 8,29\%$ ; $S = 0,2\%$ keine Doppelbindung
1200	$C = 92,28\%$ ; $H = 7,74\%$ ; $S = 0\%$ $Cl = 0\%$
1800	keine Analyse
	2) Mit $SnCl_4$ in Benzol bei 35°C polymerisiert
6000	$C = 92,5\%$ ; $H = 7,8\%$ ; $Cl = 0\%$
11000	} keine Analyse
17000	
	3) AIBN in Benzol bei 83°C polymerisiert
1100	$C = 88,65\%$ ; $H = 8,55\%$ ; $N = 2,67\%$
	4) Mit Benzolperoxyd in Toluol bei 80 bzw. 85°C polymerisiert bzw. Benzol bei 83°C
2300	} keine Analyse
2800	
14000	$C = 91,77\%$ ; $H = 7,63\%$

<sup>13</sup> H. MARZOLPH und G. V. SCHULZ, Makromolekulare Chem. **13** (195) 120.

<sup>14</sup> K. G. SCHÖN und G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 14.

gewicht 400 enthält auch keine Doppelbindung. Die Begrenzung der Molekülgröße geschieht hier offenbar durch Übertragung mit einem Wasserstoffion. Nur das mit Azoisobutyronitril (*AIBN*) hergestellte Präparat enthält den für zwei Butyronitrilendgruppen pro Molekül entsprechenden Stickstoffgehalt. Bis auf dieses Präparate (dessen Verdünnungswärme jedoch nicht aus dem Rahmen fällt) ist kein Effekt, der von speziellen Endgruppen oder chemischen Verschiedenartigkeiten herrührt, zu erwarten.

Im einzelnen können noch folgende Angaben über die Herstellung der Präparate gemacht werden: Die drei mit  $H_2SO_4$  bei  $0^\circ$  in  $CCl_4$ -Lösung polymerisierten Präparate wurden nach einer Vorschrift von STAUDINGER\* hergestellt. Die Konzentration von Styrol betrug 15 Vol.-% für  $M = 400$  und 60 Vol.-% für  $M = 1200$  und  $1800$ , die Polymerisationsdauer 15 Minuten und der Umsatz bei  $M = 400$  30% bei  $M = 1200$  und  $1800$  etwa 40%. Die Entfernung der  $H_2SO_4$  erfolgte durch Natriumbicarbonatlösung. Die beiden niedermolekularen Präparate waren bei Normaltemperatur zähflüssig. Gemessen wurden nur die jeweils großen Mittelfractionen, die man aus Acetonlösung mit Äthanol als Fällungsmittel bei ca.  $0^\circ$  gewonnen hatte. Zur besseren Handhabung wurden die Präparate durch Auftropfen auf tiefgekühlte Aluminiumbleche granuliert und bei tiefer Temperatur ( $-20^\circ$ ) aufbewahrt.

Die Präparate  $M = 6000$ ,  $11000$  und  $17000$  wurden in 30%iger benzolischer Lösung bei  $35^\circ C$  in 8 Stunden polymerisiert. Der Umsatz betrug 70%. Benzol und die Hauptmenge  $SnCl_4$  wurden im Vakuum abdestilliert. Nach mehrmaligem Umfällen aus Butanonlösung mit Methanol wurde das Präparat im gleichen System fraktioniert. Die 2. und 3. Fraktion entspricht nach Homogenisierung dem Präparat  $M = 17000$ , die 4. und 5. dem Präparat  $M = 11000$  und die 6. und 7. dem Präparat  $M = 6000$ . Die Trocknung der umgefällten Produkte erfolgte bei  $40^\circ C$  in 40 Tagen bei 1 mm Hg.

Das Präparat  $M = 1100$  wurde in 16%iger benzolischer Lösung bei  $83^\circ C$  in 4 Stunden bis zu einem Umsatz von 90% mit 4,2 Gew.-% *AIBN* polymerisiert. Dieses Präparat wurde unfractioniert nach mehrmaligem Umfällen in der Kälte zur Messung benutzt.

Die restlichen 3 Präparate wurden mit  $Bz_2O_2$  polymerisiert. Präparat  $M = 14000$  wurde aus 20%iger Toluollösung bei  $85^\circ C$  mit 1,55 Gew.-% Initiator 15,5 Stunden polymerisiert. Das vermessene Präparat ist die 6. Fraktion dieses Ansatzes (Ausgangsmolekulargewicht = 20000), Umsatz 90%. Präparat  $M = 2300$  wurde bei  $80^\circ C$  mit 4,0 Gew.-%  $Bz_2O_2$  nach 20 Stunden in 20%iger Toluollösung bis zu einem Umsatz von 95% polymerisiert ( $M = 5000$ ). Dem Präparat  $M = 2300$  entspricht die 3. Fraktion. Präparat  $M = 2800$  wurde in 25%iger Benzollösung 5 Stunden bei  $83^\circ C$  mit 5,5 Gew.-%  $Bz_2O_2$  bis zum Umsatz von 95% polymerisiert. Nach zweimaliger Wegnahme von Spitze und Ende im System Benzol-Methanol wurde die Mittelfraktion zur Messung benutzt.

\* H. STAUDINGER u. Mitarb., Lieb. Ann. Chem. 53 (1935) 517.

Tabelle 3. Siedepunkt und Brechungsindex der Lösungsmittel

Lösungsmittel	Siedepunkt °C	Brechungsindex bei 20° C
Äthylbenzol	135,5—1,36	1,4960
Benzol	80,2	1,5010
Cyclohexan	80,5—81,0	1,4261
Monostyrol	146	1,5463
Toluol	110,8	1,4960

Die Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch über Natrium destilliert und auch über Natrium aufbewahrt. Das Cyclohexan wurde über eine WIDMER-Spirale destilliert und nur eine Mittelfraktion verwendet, die etwa die Hälfte der Ausgangsmenge betrug. Tab. 3 enthält die physikalischen Daten.

#### IV. Meßergebnisse

##### a) Auswertung

In den Tabellen ist die pro Gramm Polystyrol aufgenommene Wärmemenge  $Q$  in cal/g eingetragen. Der Enthalpiekoeffizient  $B_H$  berechnet sich daraus wie folgt.

Wenn die differentielle Verdünnungswärme der VAN LAARSchen Beziehung

$$\Delta h_1 = \beta_H c^2 \quad (10)$$

gehört, so ist entsprechend Gl. (9)

$$B_H = -\beta_H / \bar{v}_1. \quad (11)$$

Die bei Verdünnung vom Anfangsvolumen  $V_a$  auf das Endvolumen  $V_e$  verbrauchte intermediäre Verdünnungswärme ist

$$\Delta H = \frac{1}{\bar{v}_1} \int_{V_a}^{V_e} \Delta h_1 dV = \frac{\beta_H}{\bar{v}_1} \int_{V_a}^{V_e} c^2 dV.$$

Sind im Volumen  $V_a$  bzw.  $V_e$  (in cm<sup>3</sup>)  $w_2$  Gramm gelöst, so folgt nach Berücksichtigung von Gl. (11)

$$\Delta H = -B_H \int_{V_a}^{V_e} \left( \frac{w_2}{V} \right)^2 dV = + B_H w_2 \left( \frac{w_2}{V_e} - \frac{w_2}{V_a} \right) = B_H w_2 (c_e - c_a).$$



Aus der auf 1 g gelösten Stoff bezogenen intermediären Verdünnungswärme

$$Q = \Delta H/w_2 \quad [\text{cal/g}] \quad (12)$$

ergibt sich dann der Enthalpiekoeffizient

$$B_H = Q/(c_e - c_a) \quad (13)$$

in der Einheit  $\text{cal cm}^3 \text{g}^{-2}$ .

Gl.(10) entspricht einem besonders einfachen Lösungstyp, der praktisch nur bei schwach exothermer Verdünnungswärme erwartet werden kann. Lösungen mit starken Enthalpieeffekten, besonders im endothermen Bereich, werden im allgemeinen nicht Gl.(10) genügen. In solchem Fall kann man formal in Analogie zu den höheren osmotischen Virialkoeffizienten an Stelle von Gl.(10) die Reihe

$$\Delta h_1 = \beta_H c^2 + \gamma_H c^3 + \dots$$

verwenden<sup>5</sup>. Die Meßgenauigkeit in der vorliegenden Arbeit reicht allerdings nicht dazu aus, um einen „3. Enthalpiekoeffizienten“  $C_H$  sicher zu bestimmen. Wir rechnen in solchen Fällen mit einem mittleren zweiten Enthalpiekoeffizienten

$$\bar{B}_H = Q/(c_e - c_a), \quad (14)$$

der natürlich abhängig vom Konzentrationsbereich ist, aber z.B. beim Vergleich verschiedener Lösungsmittel bzw. Molekulargewichte von Nutzen sein kann.

#### b) Exotherme Systeme (PSt in Benzol, Toluol, Äthylbenzol)

Die meisten Messungen wurden mit dem Kalorimeter gemacht, das eine Verdünnung auf das doppelte Volumen vornahm. Einzelne Messungen wurden in dem weniger genauen Kalorimeter bei Verdünnung auf das 10fache Volumen ausgeführt.

Eine größere Meßserie mit Benzol als Lösungsmittel ist in Tab.4 zusammengestellt. Als Modell der Monomereinheit wurde Äthylbenzol verwendet. Man sieht, daß diese Modellschubstanz das thermische Verhalten des Polystyrols in keiner Weise wiedergibt. Das Vorzeichen der Verdünnungswärme ist dem der Polystyrole entgegengesetzt. Etwa vom Molekulargewicht 1500 ab ist das System PSt-Benzol exotherm, allerdings mit einem sehr niedrigen Enthalpiekoeffizienten (vgl. auch



Abb. 2). Vom Molekulargewicht 1800 ab ist der Enthalpiekoeffizient nicht mehr vom Molekulargewicht abhängig. Es ist interessant, daß der kalorimetrisch bestimmte Enthalpiekoeffizient mit dem osmotisch an einem viel höhermolekularen Polystyrol bestimmten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Tabelle 4. Verdünnungswärme von Polystyrolen verschiedenen Molekulargewichts in Benzol in Abhängigkeit von der Konzentration (23°C)

Präparat (Mol.-Gewicht)	Polym. Grad	$c_a$ [g, cm <sup>-3</sup> ]	$c_e$	$Q \cdot 10^2$ [cal g]	$B_H$ [cal cm <sup>3</sup> g <sup>-2</sup> ] nach Gl. (13)	Mittelwert
Äthylbenzol $M = 106$	1	0,200 0,107 0,100 0,0516 0,100 0,010		+ 14,2 + 7,0 + 14,4	$-1,53 \pm 0,05$ $-1,45 \pm 0,02$ $-1,6 \pm 0,1$	$-1,53 \pm 0,05$
Polystyrole $M = 400$	4	0,100 0,010		+ 8,0	$-0,85 \pm 0,1$	$-0,85 \pm 0,1$
$M = 1800$	17,3	0,200 0,103 0,100 0,0514 0,100 0,010		- 3,2 - 1,4 - 3,0	$+0,35 \pm 0,03$ $+0,31 \pm 0,06$ $+0,34 \pm 0,04$	$+0,33 \pm 0,04$
$M = 6000$	57	0,100 0,010		- 2,6	$-0,29 \pm 0,04$	$-0,29 \pm 0,04$
$M = 11000$	106	0,186 0,0956 0,099 0,0501 0,050 0,0258		- 2,21 - 1,4 - 0,65	$+0,26 \pm 0,05$ $+0,30 \pm 0,05$ $-0,29 \pm 0,05$	$+0,28 \pm 0,02$
$M = 237000^*$	2270	— —		—	—	$+0,30 \pm 0,03$

\* Osmotische Messung<sup>3</sup> bei  $c = 0,03$  g/cm<sup>3</sup>.

Gl.(10) ist bei Benzollösungen recht gut erfüllt. Den Abfall der Verdünnungswärmen vom „monomeren“ Äthylbenzol bis etwa zum Polymerisationsgrad 15 könnte man formal dadurch erklären, daß die Verdünnungswärme der Endgruppen einen anderen Wert hat als die der Mittelgruppen der Kette.

Einige Bestimmungen wurden in Toluol und Äthylbenzol als Lösungsmittel ausgeführt. Sie sind in Tab.5 zusammengestellt. Auch hier sind zum Vergleich die Werte an höhermolekularen Polystyrolen aufgeführt, die aus der Temperaturabhängigkeit des osmotischen Drucks ermittelt wurden. Wie man sieht, stimmen die kalorimetrisch bestimmten Werte in dem gemessenen Molekulargewichtsbereich mit den osmotischen Werten überein.

Tabelle 5. Verdünnungswärme von Polystyrol in Toluol und Äthylbenzol (23°C)

Mol.-Gewicht	$c_a$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$c_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$Q \cdot 10^2$ [cal/g]	$B_H$ [cal cm <sup>3</sup> g <sup>-2</sup> ]
Toluol				
11 000	0,100	0,050	- 0,9	+ 0,18 ± 0,01
237 000*	—	—	—	+ 0,17 ± 0,02
580 000*	—	—	—	+ 0,20 ± 0,02
Äthylbenzol				
11 000	0,181	0,093	- 3,2	+ 0,40 ± 0,1

\* Osmotische Messung<sup>3</sup> bei  $c = 0,030$  g/cm<sup>3</sup>.

Tabelle 6. Verdünnungswärme in Cyclohexan in Abhängigkeit von der Konzentration (23°C)

$M$	$c_a$ [g/cm <sup>-3</sup> ]	$c_s$ [g/cm <sup>-3</sup> ]	$Q \cdot 10^2$ [cal/g]	$\bar{B}_H$ [cal cm <sup>3</sup> g <sup>-2</sup> ]
1 200	0,100	0,0508	+ 32	- 6,9 ± 0,2
	0,050	0,0257	+ 17	- 7,5 ± 0,6
	0,025	0,0129	+ 10	- 8,5 ± 0,6
	0,0125	0,0065	+ 5	- 9,0 ± 2,5
11 000	0,100	0,0502	+ 10,0	- 2,1 ± 0,05
	0,050	0,0239	+ 8,1	- 3,3 ± 0,1
	0,025	0,0129	+ 5,0	- 4,4 ± 0,8

Tabelle 7. Verdünnungswärme in Cyclohexan in Abhängigkeit vom Molekulargewicht (23°C)  $c_a = 0,080$ ;  $c_s = 0,012$  g cm<sup>-3</sup>.

Präparat (Mol.-Gewicht)	Polymerisationsgrad	$Q$ cal/g	$B_H$ cal cm <sup>3</sup> g <sup>-2</sup> nach Gl. (14)
Monostyrol (104)	1	+ 1,20	- 18 ± 1,5
Äthylbenzol (106)	1	+ 1,00	- 15 ± 0,6
Polystyrole:			
$M = 400$	4	+ 0,97	- 14,3 ± 0,6
$M = 1100$	10,6	+ 0,56	- 8,2 ± 0,7
$M = 1200$	11,5	+ 0,50	- 7,3 ± 0,4
$M = 2300$	22,2	+ 0,26	- 3,8 ± 1,4
$M = 2800$	26,8	+ 0,29	- 4,3 ± 0,4
$M = 6000$	57	+ 0,15	- 2,2 ± 0,4
$M = 11000$	106	+ 0,18	- 2,6 ± 0,6
$M = 14000$	134	+ 0,18	- 2,6 ± 0,8
$M = 17000$	163	+ 0,12	- 1,7 ± 0,3

Kalorimetrische Messungen der Verdünnungswärmen von Polystyrolen in Benzol und Toluol wurden auch von TOMPA<sup>15</sup> gemacht. Er fand exotherme Wärmetönungen, die ziemlich stark schwankten, aber etwa in demselben Größenbereich liegen wie unsere Werte ( $B_h \approx 0,8 \pm 0,3 \text{ cal cm}^3\text{g}^{-2}$  in Benzol, in Toluol etwa  $0,6 \text{ cal cm}^3\text{g}^{-2}$ ).

### c) Endothermes System (Cyclohexan)

Wie die Tab. 6 und 7 zeigen, sind die Verhältnisse in Cyclohexanlösungen wesentlich verschieden von den Lösungen in aromatischen Lösungsmitteln. Mit der stark endothermen Verdünnungswärme hängt es zusammen, daß die Konzentrationsabhängigkeit nicht das einfache

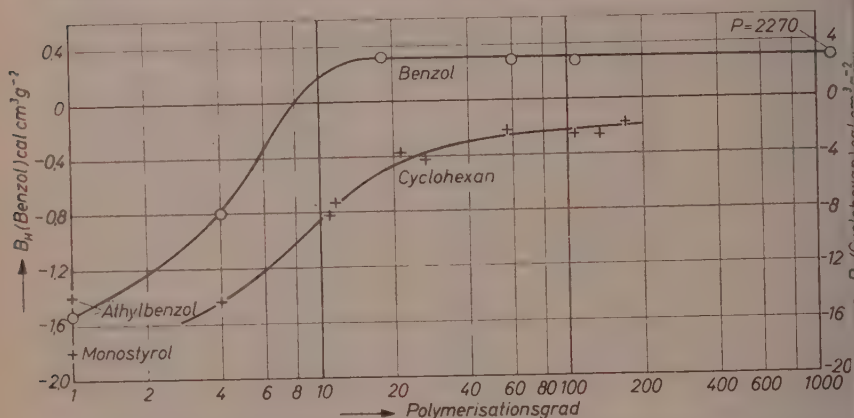


Abb. 2. Enthalpikoeffizienten von Polystyrolen in Abhängigkeit vom Molekulargewicht in Benzol (linker Maßstab) und Cyclohexan (rechter Maßstab)

durch Gleichung (10) beschriebene Verhalten zeigt. Die Verdünnungswärme ist ferner sehr stark vom Molekulargewicht abhängig, und zwar scheint der Abfall der Werte auch beim Molekulargewicht 17000 noch nicht abgeschlossen zu sein. Man kann dieses Ergebnis nicht durch einen Endgruppeneffekt erklären.

Das Gesamtergebnis der Messungen in Benzol und Cyclohexan ist in Abb. 2 dargestellt. Man sieht, wie bei Benzol der Gang der Verdünnungswärme mit dem Molekulargewicht bereits bei  $M \approx 1500$  beendet ist, während er bei Cyclohexan auch bei  $M = 20000$  noch nicht zum Stillstand gekommen zu sein scheint.

<sup>15</sup> H. TOMPA, J. Polymer Sci. 8 (1952) 51.

## V. Diskussion. Zusammenhang zwischen 2. Virialkoeffizient, Enthalpiekoeffizient und Entropiekoeffizient

### a) Exotherme Systeme

Das osmotische Verhalten von Polystyrol in Benzol und Toluol in Abhängigkeit vom Molekulargewicht ist von zahlreichen Autoren mit verschiedenartigen Methoden (osmotischer Druck<sup>3,16</sup>, Lichtstreuung<sup>17</sup>, Kryoskopie<sup>13</sup>) untersucht worden, so daß wir über eine eingehende

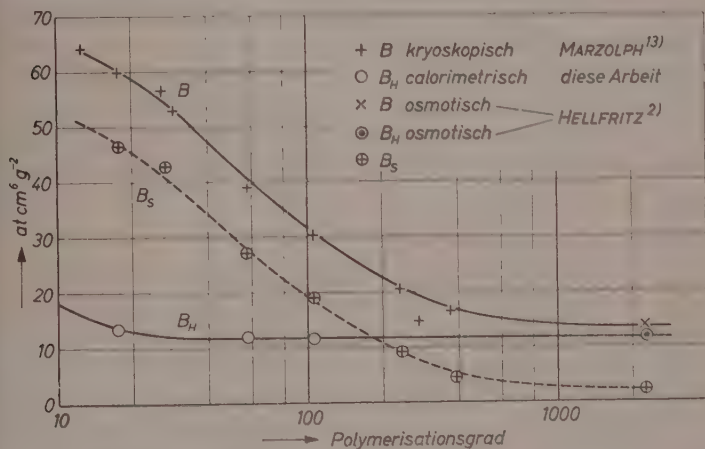


Abb. 3. Abhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten sowie des Enthalpie- und Entropiekoeffizienten vom Molekulargewicht bei Polystyrol in Benzol. + kryoskopisch, x osmotisch, o kalorimetrisch bestimmt (diese Arbeit); ⊕ aus dem Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes berechnet (Meßtemperatur meist 23°C)

Kenntnis des 2. Virialkoeffizienten dieser Systeme verfügen. Dieser fällt im Molekulargewichtsbereich 1000 bis etwa 200 000 stark ab, um sich bei höheren Molekulargewichten einem allmählichen Grenzwert zu nähern. Da auf Grund der vorangehend beschriebenen Versuche  $B_H$  in diesem Bereich vom Molekulargewicht unabhängig ist, ist der Abfall von  $B$  allein auf den Entropiekoeffizienten  $B_S$  zurückzuführen. Diese Verhältnisse im Bereich kleinerer bis mittlerer Molekulargewichte sind in Abb. 3 dargestellt (nach kryoskopischen und

<sup>16</sup> J. HENGSTENBERG, Makromolekulare Chem. 6 (1951) 127.

<sup>17</sup> KUNST, Dissertation Groningen 1953.

osmotischen Messungen)\*. Man erkennt insbesondere, daß in diesem Gebiet  $B_s$  auf einen sehr kleinen Wert abfällt.

Einige Zahlenwerte dieser Reihe sind in Tab. 8 zusammengestellt. Den Grenzwert  $B_s$  für unendlich hohe Molekulargewichte kann man unter der Voraussetzung, daß  $B_H$  vom Molekulargewicht unabhängig ist, mit Hilfe der Lichtstreuungsmessungen von KUNST<sup>17</sup> ermitteln. KUNST findet für Molekulargewichte im Bereich von  $10^6$  bis  $10^7$  ohne erkennbaren Gang  $B = 10$  bis  $11 \text{ at cm}^6 \text{ g}^{-2}$ . Dieser Wert ist in Tab. 8 eingetragen und ergibt für  $B_s$  einen nicht weit von 0 verschiedenen, möglicherweise negativen Wert.

Die Messungen in Toluol ergeben ein sehr ähnliches Resultat (vgl. Tab. 8). Die Extrapolation von  $B$  nach  $M = \infty$  kann hier auf Grund osmotischer Messungen von BAWN und Mitarbeiter<sup>18</sup> vorgenommen werden. Diese Autoren geben für  $B$  die empirische Formel

$$B = \frac{a}{M} + B_\infty \quad (15)$$

an, die bei Auftragung von  $B$  gegen  $1/M$  den Grenzwert  $B_\infty$  ergibt. Sie finden für diesen etwa 7 bis 8  $\text{Atm cm}^6 \text{ g}^{-2}$ , einen Zahlenwert, der innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit dem von  $M$  unabhängigen Enthalpieterm ist, so daß man als Grenzwert des Entropiekoeffizienten für unendlich hohe Molekulargewichte  $B_s = 0$  findet.

Dieses Verhalten der benzolischen und toluolischen Lösungen von Polystyrol entspricht weitgehend den theoretischen Vorstellungen, die MÜNSTER<sup>19</sup> für exotherme Lösungen entwickelt hat. MÜNSTER nimmt an, daß  $B_H$  nur wenig vom Molekulargewicht abhängt, so daß die Molekulargewichtsabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten vorwiegend durch die Verdünnungsentropie bestimmt ist. Er schlägt für den Entropiekoeffizienten die Gleichung

$$B_s = \frac{RT}{2M_g} \cdot \frac{\bar{v}_1}{M} \left[ 1 + \frac{z-2}{z} \left\{ sz \left( 1 - \left\langle \frac{z-1}{z} \right\rangle^{P/8} \right) - 1 \right\} \right] \quad (16)$$

\* Um den Vergleich mit den osmotischen Messungen zu erleichtern, sind  $B$ ,  $B_s$  und  $B_H$  in den Einheiten  $\text{at cm}^6 \text{ g}^{-2}$  dargestellt. Die Umrechnung zwischen den verschiedenen möglichen Einheiten ist durch die Beziehung  $1 \text{ cal cm}^3 \text{ g}^{-2} = 41,3 \text{ at cm}^6 \text{ g}^{-2} = 4,19 \text{ Joule cm}^3 \text{ g}^{-2}$  gegeben.

<sup>18</sup> E. H. BAWN, R. F. J. FREEMAN und A. KAMALIDDIN, Trans. Faraday Soc. **46** (1950) 862.

<sup>19</sup> A. MÜNSTER, Makromolekulare Chem. **2** (1948) 227; H. DIENER und A. MÜNSTER, Z. physik. Chem. Neue Folge **13** (1957) 202; G. V. SCHULZ und A. MÜNSTER, Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden (1959) Sektion II (Verlag Chemie 1959).

vor, die für hohe Polymerisationsgrade in die Formel von BAWN (15) mit

$$a = \frac{RT}{2M_0} \left[ 1 + \frac{z-2}{z} (sz - 1) \right]$$

übergeht. Hierbei ist  $z$  die Koordinationszahl und  $s$  die Anzahl der Grundmoleküle in einem statistischen Fadenelement. Mit  $z = 4$  und  $s = 10$  kann man die MÜNSTERsche Formel, wie früher gezeigt wurde<sup>4</sup>, recht gut den experimentellen Werten anpassen.

Die gegenseitige Unabhängigkeit von  $B_s$  und  $B_H$  ist etwas auffallend. Sie ist wohl auf folgende beiden Ursachen zurückzuführen. Einmal zeigten die Berechnungen der Gittertheorie<sup>20</sup>, daß bei negativer Verdünnungsenthalpie ( $B_H > 0$ ) die Konfigurationsstatistik der gelösten Moleküle weniger entscheidend von energetischen Wechselwirkungen beeinflußt wird wie bei positiver Verdünnungsenthalpie. Weiterhin ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Polystyrol und Benzol bzw. Toluol sehr klein, so daß deren an sich schon geringer Einfluß auf die Konfigurationstatistik der Makromoleküle so weit

Tabelle 8. 2. *Virialkoeffizient, Enthalpikoeffizient und Entropiekoeffizient von Polystyrollösungen.* Einheit: at cm<sup>6</sup> g<sup>-2</sup>

Molekulargewicht	$B$	$B_H$	$B_s$	Versuchsmethode
a) Lösungsmittel: Benzol				
1800	60	12,7	47,3	kryoskopisch <sup>13</sup> , bzw. kalorimetrisch
6000	39	11,9	27,1	kryoskopisch <sup>13</sup> , bzw. kalorimetrisch
11000	30,5	11,6	18,9	kryoskopisch <sup>13</sup> , bzw. kalorimetrisch
237000	14,1	12,0	2,1	osmotisch <sup>3</sup>
$\infty$	10 — 11	ca. 12	$-1 \pm 1$	extrapoliert aus Lichtstreuung <sup>17</sup> und osmotischem Druck <sup>16</sup>
b) Lösungsmittel: Toluol				
11000	—	7,4	—	kalorimetrisch
237000	10,1	7,0	3,1	osmotisch <sup>3</sup>
580000	9,5	8,0	1,5	osmotisch <sup>3</sup>
$\infty$	7 — 8	ca. 7,5	$0 \pm 1$	extrapol. aus osmotischem Druck <sup>18</sup>

<sup>20</sup> Vgl. die Zusammenfassung bei Guggenheim, *Mixtures* (Oxford 1952).



reduziert wird, daß er innerhalb der Fehlergrenze bleibt. In diesem Zusammenhang wäre es von großem Interesse, das thermodynamische Verhalten stärker exothermer Polystyrollösungen, z.B. mit Äthylbenzol als Lösungsmittel, zu untersuchen.

### b) Endothermes System

Weniger einfach sind die thermodynamischen Verhältnisse in Cyclohexan. Wir sahen (vgl. Tab.6), daß keine rein quadratische Abhängigkeit der Verdünnungswärme von der Konzentration vorliegt und daß diese ferner in einem großen Bereich abhängig vom Molekulargewicht ist (Tab.7). Ein unmittelbarer quantitativer Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte mit osmotischen und Lichtstreuungsmessungen ist daher nur möglich, wenn diese im gleichen Temperatur-, Konzentrations- und Molekulargewichtsbereich durchgeführt sind. Ein qualitativer Vergleich ist mit den osmotischen Messungen von SCHULZ

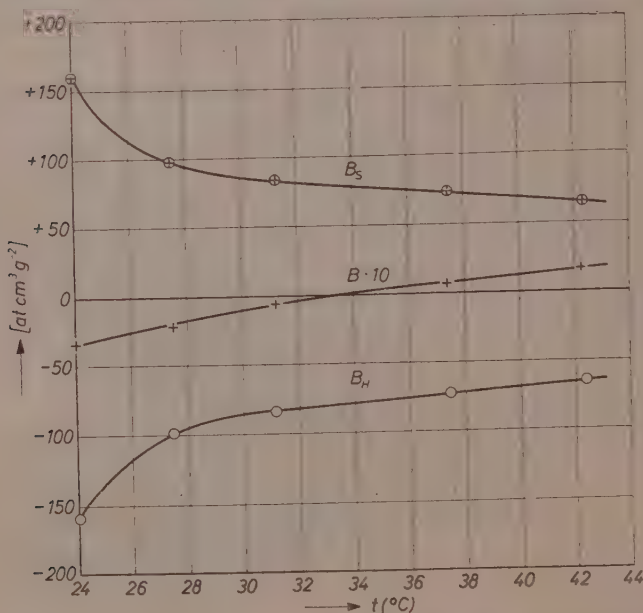


Abb. 4. 2. Virialkoeffizient, Enthalpiekoeffizient und Entropiekoeffizient von Polystyrol ( $M = 68000$ ) in Cyclohexan in Abhängigkeit von der Temperatur (Lichtstreuungsmessungen von H.-J. CANTOW<sup>6</sup>)

und HELLFRITZ<sup>3</sup> sowie KRIGBAUM<sup>21</sup> möglich. Erstere fanden bei 30° C (im Mittel) und einem Molekulargewicht von 237 000  $B_H = -0,9 \text{ cal cm}^3 \text{g}^{-2}$ . Aus den KRIGBAUMSchen Werten läßt sich für das Molekulargewicht 203 000 und die Temperatur 34° C  $B_H = -1,8 \text{ cal cm}^3 \text{g}^{-2}$  ausrechnen. Die Lichtstreuungsmessungen von SCHICK, ZIMM und DOTY<sup>22</sup>

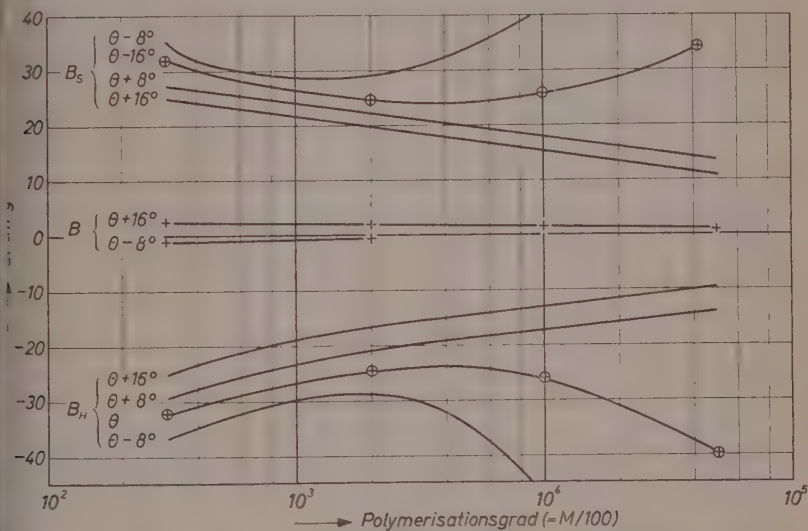


Abb. 5. 2. Virialkoeffizient, Enthalpiekoeffizient und Entropiekoeffizient von Polymethylmethacrylat in Butylchlorid in Abhängigkeit vom Molekulargewicht bei verschiedenen Temperaturen ( $\theta = 32^\circ$  bis  $37^\circ$  C, je nach Molekulargewicht)

ergeben für  $M = 540\,000$   $B_H = -1,04$ . Das liegt in der Größenordnung der Tab. 7: aber die Absolutwerte weichen viel stärker voneinander ab als der Fehlergrenze der jeweiligen Messungen entspricht.

Zur Gewinnung eines breiteren experimentellen Materials ist in Fällen wie dem vorliegenden die Lichtstreuungsmethode besonders geeignet. In Abb. 4 ist eine Meßserie von H.-J. CANTOW<sup>6</sup> mit dieser Methode über die Temperaturabhängigkeit von  $B$ ,  $B_H$  und  $B_s$  von Polystyrollösungen in Cyclohexan dargestellt. Die Messungen wurden in Konzentrationen unter  $10 \text{ g/l}$  angestellt, bei denen noch kein 3. Virialkoeffizient in Erscheinung tritt.

<sup>21</sup> W. R. KRIGBAUM, J. Amer. chem. Soc. **76** (194) 37558.

Die Abbildung zeigt folgendes: Bei  $\sim 34^\circ\text{C}$  besitzt das System einen  $\theta$ -Punkt, d. h. der 2. Virialkoeffizient verschwindet. Da unsere Messungen bei  $23^\circ\text{C}$  ausgeführt wurden, ist bei ihnen  $B < 0$ . In diesem ganzen Bereich sind die Absolutwerte von  $B_H$  und  $B_s$  um Größenordnungen größer als der 2. Virialkoeffizient selbst, der nur als eine sehr kleine Differenz des Enthalpie- und Entropiekoeffizienten erscheint. Leider existieren für Polystyrol in Cyclohexan noch keine Lichtstreuungsmessungen über einen größeren Molekulargewichts- und Temperaturbereich.

Um einen Hinweis darauf zu geben, was hier erwartet werden kann, sind in Abb. 5 neuere Messungen dargestellt, die R. KIRSTE in unserem Institut an Polymethylmethacrylat in Butylchlorid ausgeführt hat. Dieses System ist dem hier untersuchten in mancher Hinsicht ähnlich, auch insofern, als es einen  $\theta$ -Punkt bei  $35^\circ\text{C}$  besitzt. Die Auftragung ist in den gleichen Koordinaten geschehen wie in Abb. 3. Der Bereich liegt in der Umgebung der  $\theta$ -Temperatur. Man sieht auf den ersten Blick, daß das thermodynamische Verhalten eines solchen endothermen Systems fundamental verschieden von den in Abb. 3 und Tab. 8 behandelten exothermen Systemen ist.

In diesen Systemen sind die Koeffizienten  $B_H$  und  $B_s$  voneinander abhängig, und zwar sind sie in einem größeren Temperaturbereich nahezu einander gleich mit entgegengesetzten Vorzeichen. Das gilt natürlich streng am  $\theta$ -Punkt, jedoch auch in einer größeren Umgebung von diesem gilt es noch näherungsweise. Formal kann man diese Verhältnisse erfassen, wenn man für den 2. Virialkoeffizienten die Reihe

$$B = b_1(T - \theta) + b_2(T - \theta)^2 + b_3(T - \theta)^3 + \dots \quad (17)$$

aufstellt, denn daraus folgen die beiden Beziehungen

$$B = B_s \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \left[1 - \frac{b_2}{b_1}(T - \theta) \dots\right]$$

und

$$-\frac{B_H}{B_s} = \frac{\theta}{T} \left[1 + \text{const.} \left(1 - \frac{\theta}{T}\right)^2 + \dots\right].$$

Solange also  $|(T - \theta)| < 30^\circ$  ist, gilt  $|B| < 0,1 B_s$  und  $|B| < 0,1 B_H$ . Definieren wir als  $\theta$ -Bereich denjenigen Temperaturbereich, in welchem diese Beziehungen gültig sind, dann kann man den Schluß ziehen,

daß sich ein System mit positiver Verdünnungswärme i.a. in einem derartigen Bereich befindet, wenn eine Komponente makromolekular ist. Die Konsequenzen hieraus sowie die statistische Bedeutung der Koeffizienten  $b_1, b_2 \dots$  werden zur Zeit an Hand eines größeren experimentellen Materials untersucht.\*

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

\* Anmerkung bei der Korrektur: Um einen engeren Anschluß an die statistische Thermodynamik zu erhalten, erweist es sich als zweckmäßig, an Stelle von (17) die Reihe

$$B = b_1 (T - \Theta) - \frac{b_2}{T} (T - \Theta)^2 + \dots$$

zu verwenden (G. V. SCHULZ, H. INAGAKI und R. KIRSTE, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift).

# Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

## III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 2 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 7. 59)

### Inhaltsübersicht

Trägerfreies  $^{140}\text{La}$  kann bei der Bariumsulfatfällung als typischer Vertreter einer nicht-isotopen, chemisch fremden Mikrokomponente angesehen werden. Das mitgefällte Lanthan läßt sich in zwei Anteile aufteilen: im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossenes Lanthan und an der Oberfläche des Bariumsulfats adsorbiertes Lanthan. Bei den Lanthanionen wird der gleiche Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper beobachtet wie bei den Bariumionen. Ein Teil des eingeschlossenen Lanthans wird bei der Reifung wieder aus dem Bodenkörper ausgeschieden.

### 1. Trägerfreies $^{140}\text{La}$ als Mikrokomponente bei der Bariumsulfatfällung

Bei der Untersuchung der Bariumsulfatfällung wurde trägerfreies  $^{140}\text{Ba}$  verwendet, das sich im radiochemischen Gleichgewicht mit  $^{140}\text{La}$  befand (vgl. I. Mitteilung).

Lanthan und Barium verhalten sich chemisch sehr verschieden. Lanthansulfat besitzt eine hohe Löslichkeit. Wenn bei einer Fällung von Bariumsulfat Lanthan als Makrokomponente zugegen ist, erwartet man keine nennenswerte Mitfällung des Lanthans. Sehr viel interessanter ist der hier vorliegende Fall, daß Lanthan in trägerfreien Mengen als Mikrokomponente bei der Fällung des Bariumsulfats anwesend ist. Das Verhalten des Lanthans unter diesen Bedingungen kann als Beispiel angesehen werden für die Mitfällung solcher Mikrokomponenten, die der gefällten Komponente chemisch fremd sind.

Es war nicht bekannt und auch analytisch nicht festzustellen, wieviel Lanthan in Form anderer inaktiver Lanthaniso-  
tope bei der Fällung zugegen war. Mit Sicherheit enthielt die Lösung gewisse —  
wenn auch sehr kleine — Mengen inaktiven Lanthans, die der Menge  
des zugesetzten  $^{140}\text{La}$  vergleichbar waren. Wahrscheinlich war die  
Menge des inaktiven Lanthans sogar sehr viel größer als die Menge

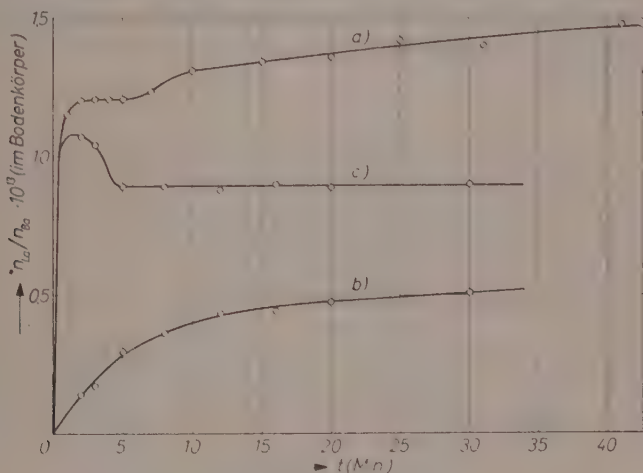


Abb. 1. Mitfällung von trägerfreiem  $^{140}\text{La}$  [51 ml 0,01 m  $\cdot \cdot$   $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  + 50 ml 0,01 m  $\cdot \cdot$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ]; Molverhältnis  $n_{\text{La}}^* / n_{\text{Ba}}$  im Bodenkörper als Funktion der Zeit.

a) Aktivitätszugabe vor der Fällung: eingeschlossenes und adsorbiertes Lanthan

b) Aktivitätszugabe 20 Minuten nach Beginn der Fällung: adsorbiertes Lanthan.

c) Differenz zwischen a und b: eingeschlossenes Lanthan

des zugesetzten  $^{140}\text{La}$ . Andere Lanthan-ähnliche Elemente, die sich bei dem Fällungsvorgang ähnlich verhalten wie das Lanthan — d. h. Elemente, die die Eigenschaften eines Trägers für  $^{140}\text{La}$  besitzen (insbesondere Elemente der Lanthanidengruppe) — müssen dem inaktiven Lanthan zugerechnet werden. Es ist nicht wichtig, um welche Elemente es sich im einzelnen handelt: wichtig ist nur, daß sie sich chemisch ähnlich verhalten wie das Lanthan. Das inaktive Lanthan und diese Lanthan-ähnlichen Elemente werden im folgenden immer zusammengefaßt.



Im radiochemischen Gleichgewicht beträgt das Molverhältnis des  $^{140}\text{La}$  zu  $^{140}\text{Ba}$

$$\frac{*n_{\text{La}}}{*n_{\text{Ba}}} = \frac{t_{1/2}^{\text{La}}}{t_{1/2}^{\text{Ba}}} = 0,131.$$

Die Bariumsulfatfällung wurde in der Weise ausgeführt, daß 51 ml 0,01  $m\text{-Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01  $m\text{-Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung gemischt wurden (vgl. I. Mitteilung, 4. Versuchsserie). Unter diesen Bedingungen betrug das Molverhältnis des  $^{140}\text{La}$  zur Gesamtmenge des Bariums etwa

$$\frac{*n_{\text{La}}}{n_{\text{Ba}}} \approx 10^{-13}.$$

Aus der Meßreihe, bei der die Aktivität vor der Fällung zugesetzt war (vgl. I. Mitteilung, Abb. 3), wurde das Molverhältnis  $*n_{\text{La}}/n_{\text{Ba}}$  im Bodenkörper berechnet und als Funktion der Zeit in Abb. 1 aufgetragen (Kurve a). Die Kurve a läßt erkennen, daß sofort nach Beginn der Fällung schon relativ große Mengen des  $^{140}\text{La}$  im Bodenkörper vorhanden sind. Zwischen etwa 2 und 10 Minuten nach Beginn der Fällung zeigt die Kurve einen Knick und steigt dann langsam weiter an. Es ist zu vermuten, daß dieser Knick in einem Zusammenhang mit der Reifung steht.

## 2. Eingeschlossenes und adsorbiertes Lanthan

Für die Aufnahme der Mikrokomponente Lanthan durch den Bodenkörper bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Der Bariumsulfat-Bodenkörper kann während des Fällungsvorganges Lanthanionen einschließen.

2. Die Bariumsulfatkristalle können nach Beendigung des Fällungsvorganges an ihrer Oberfläche Lanthanionen adsorbieren.

Unter den gewählten Bedingungen befindet sich schon kurz nach Beginn der Fällung eine relativ große Menge Lanthan im Bodenkörper (Kurve a in Abb. 1). Diese Menge Lanthan wird offensichtlich während des Fällungsvorganges vom Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossen.

Nach 10 Minuten ist die Fällung des Bariumsulfats unter den gewählten Bedingungen praktisch beendet (vgl. II. Mitteilung). Die Menge des im Bodenkörper befindlichen Lanthans steigt jedoch nach Beendigung der Fällung noch kontinuierlich an (Kurve a in Abb. 1; nach 18 Stunden beträgt  $*n_{\text{La}}/n_{\text{Ba}}$   $1,89 \cdot 10^{-13}$ ). Diese Tatsache deutet

darauf hin, daß nach Beendigung der Fällung eine Adsorption des Lanthans am Bariumsulfat-Bodenkörper stattfindet.

Die Menge des eingeschlossenen Lanthans ist weitaus größer als die Menge des adsorbierten Lanthans.

### 3. Änderung der spezifischen Aktivität des $^{110}\text{La}$

Um weitere Aussagen über das Verhalten von trägerfreiem  $^{110}\text{La}$  während der Bariumsulfatfällung machen zu können, rechnet man zweckmäßigerweise wiederum mit der spezifischen Aktivität. Die zugesetzte aktive Lösung enthielt trägerfreies  $^{110}\text{Ba}$  und  $^{110}\text{La}$  im radiochemischen Gleichgewicht. Hier interessiert nur die spezifische Aktivität des  $^{110}\text{La}$ . Ein Ausdruck für die relative spezifische Aktivität des  $^{110}\text{La}$  kann auf folgende Weise erhalten werden:

a) Für den Fall, daß die aktive Lösung vor der Fällung zugesetzt wurde, gilt für die Menge des in Lösung befindlichen Lanthans

$$m_{\text{La}} = \frac{a(t)}{A} = x_{\text{La}}^{\text{L}} (m_{\text{La}}^{\circ} + m_{\text{La}}^*). \quad (1)$$

$m_{\text{La}}^{\circ}$  ist die Menge Lanthan oder Lanthan-ähnlicher Elemente, die sich vor Zugabe der Aktivität in der Lösung befand,  $m_{\text{La}}^*$  die Menge Lanthan in der zugegebenen aktiven Lösung und  $x_{\text{La}}^{\text{L}}$  der Bruchteil des Lanthans in der Lösung über dem Bodenkörper (vgl. I. Mitteilung). Die spezifische Aktivität  $A$  ist in diesem Falle konstant.

b) Wurde die aktive Lösung jedoch während der Fällung zur Zeit  $t_0$  zugesetzt, so gilt für die Menge des in Lösung befindlichen Lanthans

$$m_{\text{La}}' = \frac{a'(t)}{A} = x_{\text{La}}^{\text{L}'} m_{\text{La}}^{\circ} + x_{\text{La}}^{\text{L}''} m_{\text{La}}^*. \quad (2)$$

(Da sowohl die Lösung vor der Aktivitätszugabe als auch die zugegebene aktive Lösung kleine Mengen Lanthan oder Lanthan-ähnliche Elemente enthielten, ist  $x_{\text{La}}^{\text{L}}$  aufgespalten in  $x_{\text{La}}^{\text{L}'}$  und  $x_{\text{La}}^{\text{L}''}$ .) In diesem Falle ändert sich die spezifische Aktivität  $A$  in der Lösung, wenn Lanthan aus dem Bodenkörper in Lösung gelangt.

Zur Zeit  $t_0$  (Zugabe aktiver Lösung) ist

$$m_{\text{La}}'(t_0) = \frac{a'(t_0)}{A_0} = x_{\text{La}}^{\text{L}'}(t_0) m_{\text{La}}^{\circ} + m_{\text{La}}^*. \quad (3)$$

Daraus folgt für die relative spezifische Aktivität

$$\frac{A}{A_0} = \frac{a'(t) \cdot m_{\text{La}}'(t_0)}{a'(t_0) \cdot m_{\text{La}}'(t)} \quad (4)$$

und unter der Voraussetzung, daß  $m_{La}^*$  proportional  $m_{La}^0$  ist

$$\frac{A}{A_0} = \frac{a'(t) \cdot a(t_0)}{a'(t_0) \cdot a(t)} \quad (5)$$

Diese Voraussetzung ist erfüllt, wenn  $m_{La}^* \ll m_{La}^0$  ist, d. h., wenn die mit der aktiven Lösung zugesetzte Menge Lanthan klein ist gegenüber der in der Lösung bereits vorhandenen Menge Lanthan oder Lanthan-ähnlicher Elemente.

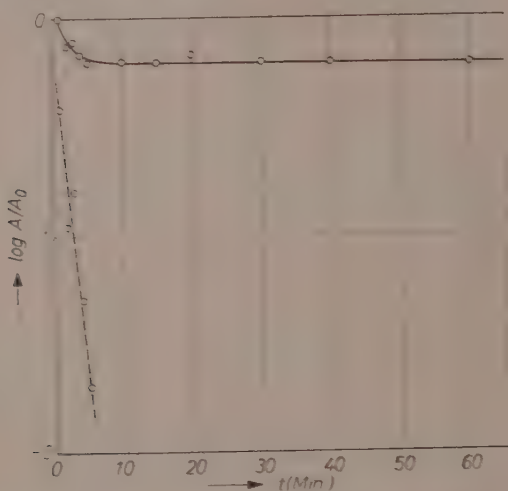


Abb. 2. Verlauf der relativen spezifischen Aktivität des  $^{140}\text{La}$  als Funktion der Zeit; Aktivitätszugabe 1 Minute nach Beginn der Fällung. Gestrichelte Kurve:

$$\log \left[ \left( \frac{A}{A_0} \right)_t - \left( \frac{A}{A_0} \right)_{t=\infty} \right]$$

Unter Verwendung von Gl. (5) wurde die Änderung der spezifischen Aktivität des  $^{140}\text{La}$  für die Meßreihen berechnet, bei denen die aktive Lösung nach Beginn der Fällung zugesetzt wurde. In Abb. 2 ist als Beispiel der Verlauf der spezifischen Aktivität für die Meßreihe wiedergegeben, bei der die aktive Lösung 1 Minute nach Beginn der Fällung zugesetzt wurde. In allen anderen Fällen zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf.

Die spezifische Aktivität fällt zunächst relativ rasch ab (Abb. 2). Für die Geschwindigkeit dieses Abfalles findet man etwa die gleiche Halbwertszeit wie für den Abfall der spezifischen Aktivität des Bariums

(vgl. II. Mitteilung). Offenbar ist in beiden Fällen die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung geschwindigkeitsbestimmend.

Nach diesem raschen Abfall bleibt die spezifische Aktivität des Lanthans lange Zeit konstant. Der langsame Vorgang der Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle macht sich in der spezifischen Aktivität des Lanthans nicht bemerkbar. Dies bedeutet, daß die Mikrokomponente Lanthan an der Rekristallisation der Bariumsulfatkristalle nicht teilnimmt.

#### 4. Einfluß der Reifung

Um die Frage beantworten zu können, ob und in welchem Umfang das zunächst im Bariumsulfat eingeschlossene Lanthan bei der Reifung wieder aus dem Bodenkörper herausgelangt, werden die gleichen Betrachtungen angestellt wie bei der Berechnung des Stoffaustausches an Bariumionen zwischen Lösung und Bodenkörper (vgl. I. Mitteilung). Der Stoffaustausch an Lanthanionen zwischen Lösung und Bodenkörper wird ebenfalls in zwei voneinander unabhängige Schritte aufgeteilt:

1. Im Anschluß an die Aktivitätszugabe zur Zeit  $t_0$  gelangt die Menge  $\Delta m_{La}$  an Lanthan aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper in die Lösung; dadurch sinkt die spezifische Aktivität des  $^{140}La$  in der Lösung von dem Wert

$$A_0 = \frac{a'(t_0)}{m_{La}'(t_0)}$$

auf den Wert

$$A = \frac{a'(t_0)}{m_{La}'(t_0) + \Delta m_{La}} \quad (6)$$

ab.

2. Daraufhin scheidet sich Lanthan gegebenenfalls wieder aus der Lösung aus, indem es im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossen oder an diesem adsorbiert wird; die spezifische Aktivität des  $^{140}La$  wird dadurch nicht beeinflußt.

Aus den beiden obigen Gleichungen folgt:

$$\Delta m_{La} = \frac{A_0 - A}{A} m_{La}'(t_0). \quad (7)$$

Die zur Zeit  $t_0$  im Bariumsulfat-Bodenkörper befindliche Menge Lanthan beträgt [vgl. Gl.(1)]

$$\bar{m}_{La} = [1 - x_{La}^L(t_0)] m_{La}^0. \quad (8)$$

Damit erhält man unter Berücksichtigung der Gln. (2) und (3) für den Bruchteil des Lanthans, der wieder in Lösung gelangt,

$$\frac{\Delta m_{La}}{\bar{m}_{La}} = \frac{1}{1 - x_{La}^{L'}(t_0)} \cdot \left[ \frac{\alpha'(t_0)}{\alpha'(t)} \left( x_{La}^{L'} + x_{La}^{L''} \cdot \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) - \left( x_{La}^{L'}(t_0) + \frac{m_{La}^*}{m_{La}^0} \right) \right]. \quad (9)$$

Wie bereits erwähnt, darf angenommen werden, daß

$$m_{La}^* \ll m_{La}^0 \text{ (d. h. auch } x_{La}^{L'} = x_{La}^L \text{) ist.}$$

Dann erhält man

$$-\frac{1}{\bar{m}_{La}} = \frac{x_{La}^L(t_0)}{1 - x_{La}^L(t_0)} \left[ \frac{\alpha'(t_0)}{\alpha'(t)} \cdot \frac{x_{La}^L}{x_{La}^L(t_0)} - 1 \right]. \quad (10)$$

Diese Gleichung ist mit Gl. (8) der II. Mitteilung, die für den Stoffaustausch an Bariumionen zwischen Lösung und Bodenkörper abgeleitet wurde, identisch. Sie gibt den Bruchteil des Lanthans an, der aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper wieder in Lösung gelangt.

Rechnet man nach Gl. (10) diesen Bruchteil des Lanthans für die verschiedenen Zeiten der Aktivitätszugabe aus, so erhält man die Werte der Tab. 1. Von den zunächst im Bariumsulfat-Bodenkörper eingeschlossenen Lanthanionen gelangen in den ersten Minuten nach Beginn der Fällung verhältnismäßig viele wieder in Lösung, später nur

Tabelle 1. Bruchteil des in Bodenkörper vorhandenen Lanthans, der nach verschiedenen Zeiten infolge des Stoffaustausches zwischen Lösung und Bodenkörper wieder in Lösung gelangt; (zum Vergleich die Werte für das Barium)

Zeit zwischen Fällungsbeginn und Aktivitätszugabe (Minute)	$-\frac{1}{\bar{m}_{La}} \frac{\Delta m_{La}}{\bar{m}_{La}}$	$-\frac{1}{\bar{m}_{Ba}} \frac{\Delta m_{Ba}}{\bar{m}_{Ba}}$
1	0,57	0,42
2	0,26	0,37
3	0,17	0,16
5	0,13	0,15
10	0,12	0,056
20	0,06	0,041
60	0,10	0,038

noch sehr wenig. Zum Vergleich sind die unter denselben Bedingungen gefundenen Werte für den Bruchteil des Bariums, der wieder in Lösung gelangt, ebenfalls in Tab. 1 eingetragen (Spalte 3). Es muß berücksichtigt werden, daß die Fehler bei der Bestimmung von  $\Delta m_{La}/\bar{m}_{La}$  erheblich größer sind als bei der Bestimmung von  $\Delta m_{Ba}/\bar{m}_{Ba}$ . Der Ver-

gleich dieser Werte zeigt gute Übereinstimmung; die Reifung der Bariumsulfatkristalle macht sich bei den Lanthanionen in dem gleichen Umfange bemerkbar wie bei den Bariumionen.

Nach Abschluß der Reifung — d. h. etwa 10 Minuten nach Beginn der Fällung — findet in beiden Fällen ein Isotopenaustausch statt, im Falle des  $^{140}\text{Ba}$  mit den an der Oberfläche der Bariumsulfatkristalle befindlichen Bariumionen, im Falle des  $^{140}\text{La}$  mit den an der Oberfläche der Bariumsulfatkristalle adsorbierten Lanthanionen.

Zum Schluß soll geprüft werden, in welchem Umfang Lanthanionen während der Reifung wieder aus dem Bariumsulfat-Bodenkörper ausgeschieden werden. Die Reifung der Bariumsulfatkristalle ist unter den gewählten Fällungsbedingungen 10 Minuten nach Beginn der Fällung beendet (vgl. II. Mitteilung). Wird die aktive Lösung 20 Minuten nach Beginn der Fällung zugesetzt, so beruht der Aktivitätsabfall des  $^{140}\text{La}$  nur auf der Adsorption der Lanthanionen an der Oberfläche des Bariumsulfats. Zeichnet man diesen Aktivitätsabfall des  $^{140}\text{La}$  — wiederum bezogen auf den Bariumsulfat-Bodenkörper — als Funktion der Zeit auf, so beschreibt diese Kurve lediglich den Adsorptionsvorgang (Kurve *b* in Abb. 1).

Kurve *a* in Abb. 1 gibt die Summe des eingeschlossenen und des absorbierten Lanthans wieder. Vernachlässigt man den Einfluß der in den ersten Minuten der Fällung stattfindenden Änderung der Gesamtoberfläche auf den Adsorptionsvorgang, so kann man die Kurve *b* von der Kurve *a* subtrahieren und erhält eine Kurve für das im Bariumsulfat eingeschlossene Lanthan (Kurve *c*). Die Reifung des Bariumsulfats tritt auch in dieser Kurve in Erscheinung. Kurve *c* zeigt deutlich, daß ein Teil des zunächst im Bodenkörper eingeschlossenen Lanthans — etwa  $\frac{1}{5}$  — während der Reifung wieder aus dem Bodenkörper ausgeschieden wird. Nach etwa 5 Minuten ändert sich die im Bodenkörper eingeschlossene Lanthanmenge nicht mehr.

In der IV. Mitteilung werden Leitfähigkeitsmessungen und radiochemische Messungen verglichen.



# Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung

## IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen

Von

K. H. LIESER und A. FABRIKANOS

Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Mit 5 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 13. 7. 59)

### Inhaltsübersicht

Zur Ergänzung der radiochemischen Messungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung ausgeführt.

Nach einer kurzen Anlaufzeit ist zunächst ein rascher, dann ein langsamer Vorgang erkennbar. Beide Vorgänge folgen einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung; sie werden durch ihre Halbwertzeiten charakterisiert. Beide Vorgänge werden nicht durch die Diffusion in der Lösung, sondern durch die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung bestimmt. Der rasche Vorgang ist das Wachstum, der langsame Vorgang die OSTWALDSche Reifung.

Vor- und Nachteile der Leitfähigkeitsmessungen und der radiochemischen Messungen werden einander gegenübergestellt; beide Untersuchungsmethoden ergänzen sich gut.

### 1. Experimenteller Teil

Leitfähigkeitsmessungen während der Fällung von Bariumsulfat sind in der Literatur beschrieben<sup>1,2</sup>. Da der Ablauf des Fällungsvorganges sehr wesentlich von den Fällungsbedingungen abhängt, wurden die radiochemischen Messungen durch Leitfähigkeitsmessungen ergänzt, die unter den gleichen Fällungsbedingungen ausgeführt wurden.

<sup>1</sup> R. JOHNSON und J. O'ROURKE, J. Amer. chem. Soc. **76** (1954) 2124.

<sup>2</sup> D. TURNBULL, Acta Metallogr. **1** (1953) 684.

Die zur Messung der Leitfähigkeit gewählte Methode unterschied sich nicht von den üblichen Methoden<sup>1,2</sup>. Wechselstrom von 800 Hz wurde von einem Generator geliefert. Die Abstimmung erfolgte mit Hilfe eines Resonanzverstärkers im Nullzweig der Schaltung. Die verwendeten Platinelektroden waren platinisiert. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde eine Temperatur von 20°C eingestellt.

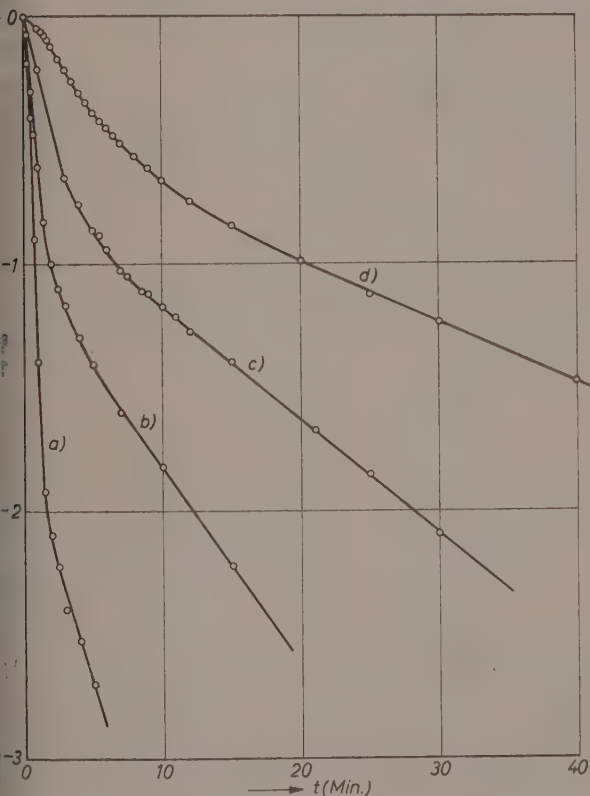


Abb. 1

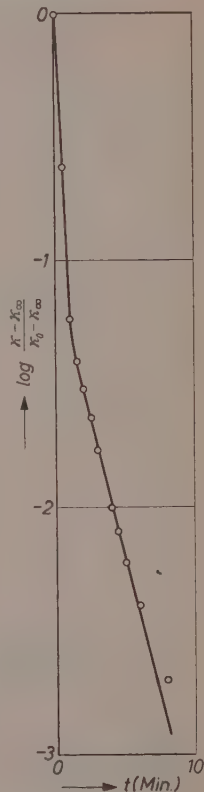


Abb. 2

Abb. 1. Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung mit äquivalenten Mengen verschiedener Konzentrationen

- a) 50 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$
- b) 50 ml 0,002 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,002 m —  $Na_2SO_4$
- c) 50 ml 0,001 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,001 m —  $Na_2SO_4$
- d) 50 ml 0,0005 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,0005 m —  $Na_2SO_4$

Abb. 2. Leitfähigkeitsmessungen während der Bariumsulfatfällung bei kleinem Bariumionenüberschuß;



Folgende Lösungen wurden gemischt:

50 ml 0,01	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01	m — $Na_2SO_4$
50 ml 0,002	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,002	m — $Na_2SO_4$
50 ml 0,001	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,001	m — $Na_2SO_4$
50 ml 0,0005	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,0005	m — $Na_2SO_4$
51 ml 0,01	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01	m — $Na_2SO_4$
50 ml 0,01	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,002	m — $Na_2SO_4$
50 ml 0,002	m — $Ba(NO_3)_2$ + 50 ml 0,01	m — $Na_2SO_4$

Der Widerstand der Lösung wurde in Abhängigkeit von der Zeit verfolgt. Der Widerstand der zur Fällung verwendeten Ausgangslösungen und der Widerstand des verwendeten Wassers wurden getrennt bestimmt. Die Teilleitfähigkeiten der in der Lösung vorhandenen Natriumionen und Nitrationen sowie die Teilleitfähigkeit überschüssiger Bariumionen bzw. Sulfationen wurden von der gemessenen Leitfähigkeit abgezogen; die Summe dieser Teilleitfähigkeiten ist gegeben durch die nach langen Zeiten erreichte Grenzleitfähigkeit der Mischung, wenn man für die Leitfähigkeit der an Bariumsulfat gesättigten Lösung korrigiert. Ebenso wurde die Eigenleitfähigkeit des Wassers in Abzug gebracht. Auf diese Weise wurde die Teilleitfähigkeit  $\kappa$  des Bariumsulfats während des Fällungsvorganges erhalten. Die Ergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. In diesen Abbildungen ist  $\log \frac{\kappa - \kappa_{\infty}}{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}$  als Funktion der Zeit aufgezeichnet;  $\kappa_0$  ist die Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats zu Beginn der Fällung und  $\kappa_{\infty}$  die Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats am Ende der Fällung; letztere stellt die Leitfähigkeit einer an Bariumsulfat gesättigten Lösung dar.

Die Leitfähigkeit fällt beim Mischen äquivalenter Mengen um so rascher ab, je konzentrierter die Lösung ist (Abb. 1). Bei Anwesenheit eines kleinen Überschusses von Bariumionen sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen noch gut auswertbar (Abb. 2). Bei Anwesenheit eines größeren Überschusses von Bariumionen bzw. Sulfationen wird der Anteil der Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats an der Gesamtleitfähigkeit klein; infolgedessen erhält man ungenaue Werte für die Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats, die schlecht auswertbar sind.

## 2. Diskussion der Ergebnisse

Die Übersättigung der Lösung als Funktion der Zeit

Die Übersättigung der Lösung ist definiert durch die Gleichung

$$S = \frac{c - c_0}{c_0} \quad (1)$$

$c$  ist die jeweilige Konzentration an Bariumsulfat in der Lösung,  $c_0$  die Sättigungskonzentration. Aus der Anfangskonzentration  $c_A$  des Bariumsulfats in der Lösung und aus der Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats läßt sich die jeweilige Konzentration berechnen,

$$c = \frac{\kappa}{\kappa_0} c_A \quad (2)$$

( $\kappa_0$  bzw.  $\kappa$ : Teilleitfähigkeit des Bariumsulfats zu Beginn bzw. während der Fällung).

Damit erhält man für die Übersättigung

$$S = \frac{\kappa}{\kappa_0} \frac{c_A}{c_0} - 1. \quad (3)$$

Für die Sättigungskonzentration des Bariumsulfats wird zweckmäßigerweise die durch das Löslichkeitsprodukt gegebene Konzentration eingesetzt.

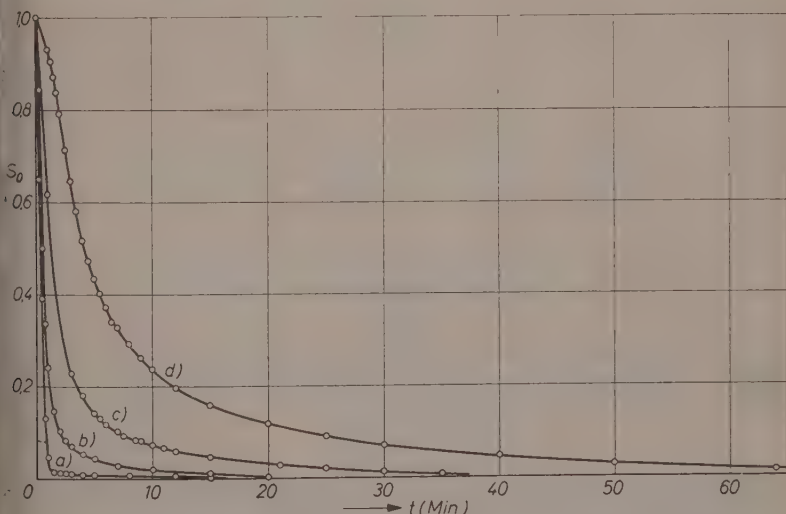


Abb. 3. Relative Übersättigung während der Bariumsulfatfällung als Funktion der Zeit

- a) 50 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$
- b) 50 ml 0,002 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,002 m —  $Na_2SO_4$
- c) 50 ml 0,001 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,001 m —  $Na_2SO_4$
- d) 50 ml 0,0005 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,0005 m —  $Na_2SO_4$

Mit Hilfe von Gl. (3) sind aus der Leitfähigkeit die in den Abb. 3 und 4 aufgezeichneten Kurven für die Übersättigung berechnet. Entsprechend den verschiedenen Anfangskonzentrationen des Bariumsulfats beginnt die Übersättigung der Lösung bei sehr verschiedenen Werten und fällt verschieden rasch ab. Um die Kurven besser miteinander vergleichen zu können, ist in Abb. 3 die Übersättigung auf die Anfangsübersättigung bezogen. Man erkennt deutlich, daß die Übersättigung um so rascher abfällt, je höher die Anfangskonzentration in der Lösung ist.

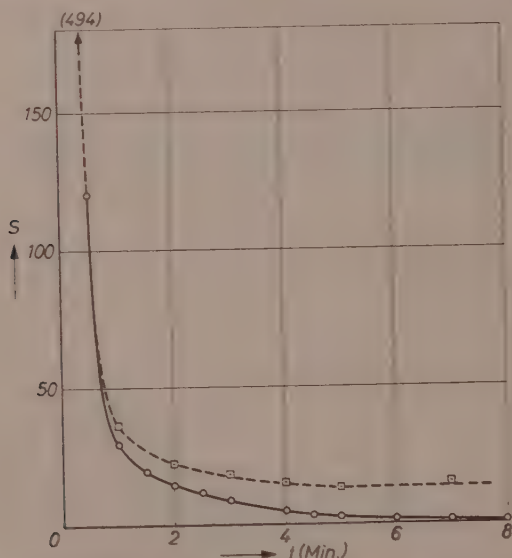


Abb. 4. Übersättigung der Lösung während der Bariumsulfatfällung mit  
 51 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$  + 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$   
 berechnet aus Leitfähigkeitsmessungen und aus radiochemischen Messungen  
 (gestrichelte Kurve)

In Abb. 4 sind die aus den Leitfähigkeitsmessungen berechnete Übersättigung und die aus den radiochemischen Messungen berechnete Übersättigung eingetragen; in beiden Fällen wurden 51 ml 0,01 m —  $Ba(NO_3)_2$ -Lösung und 50 ml 0,01 m —  $Na_2SO_4$ -Lösung gemischt. Beide Kurven zeigen einen ähnlichen Verlauf. Ein genauerer Vergleich der beiden Kurven ist nicht möglich, da die Untersuchungsmethoden verschieden sind. In beiden Fällen sind bei der Berechnung der Über-

sättigung die nach langen Zeiten erreichten Grenzwerte für die Leitfähigkeit bzw. die Aktivität in der Lösung abgezogen; diese Grenzwerte haben aber nicht die gleiche Bedeutung. VOLMER<sup>3</sup> hat bereits darauf hingewiesen, daß die Übersättigung nur eine relative Größe ist.

### Die beobachteten Vorgänge im einzelnen

In Abb. 1 sind 3 verschiedene Vorgänge unterscheidbar: a) Die Leitfähigkeitskurven fallen nicht sofort zu Beginn der Fällung mit konstanter Geschwindigkeit ab; vielmehr ist am Anfang eine kurze Anlaufzeit erkennbar. Diese tritt bei geringeren Konzentrationen am deutlichsten in Erscheinung. b) Im Anschluß an diese kurze Anlaufzeit fallen die Leitfähigkeitskurven nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ab. c) Nach einer bestimmten Zeit tritt ein Knick in den Leitfähigkeitskurven auf. Diese fallen nun erheblich langsamer, aber ebenfalls nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, weiter ab.

Diese 3 Vorgänge lassen sich durch quantitative Angaben charakterisieren, die in Tab. 1 enthalten sind.

Tabelle 1. Charakterisierung der bei den Leitfähigkeitsmessungen beobachteten Vorgänge

Konzentration der Lösungen	Mischungsverhältnis	a) Anlaufzeit (Minuten)	Halbwertszeit für den Vorgang b) (Minuten)	Halbwertszeit für den Vorgang c) (Minuten)	Schnittpunkt zwischen Vorgang b) und c) (Minuten)
0,01 m	äquivalent	≈ 0,3	≈ 0,1	1,3	≈ 1
0,002 m	äquivalent	≈ 0,3	0,4	3,5	2
0,001 m	äquivalent	≈ 0,5	0,8	6	4
0,0005 m	äquivalent	≈ 1,3	2,0	13	10
0,01 m	51 : 50	—	≈ 0,1	1,2	≈ 1

### Vorgang a)

Die Länge der Anlaufzeit wurde durch Extrapolation des Vorgangs b) ermittelt. Diese Anlaufzeit ist nicht identisch mit der Induktionsperiode. Letztere ist definiert als die Zeit, nach der der Niederschlag sichtbar wird. Anlaufzeit und Induktionsperiode sind jedoch von der gleichen Größenordnung. In der Anlaufzeit ist die Zeit enthalten, die zur völligen Durchmischung der Lösungen erforderlich ist. Diese Zeit

<sup>3</sup> M. VOLMER, Kinetik der Phasenbildung, Dresden 1939.



ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Ferner setzt während der Anlaufzeit die Keimbildung ein. Dabei entsteht in der Lösung die neue feste Phase, an deren Oberfläche sofort das Wachstum beginnt. Solange Keime entstehen, wächst die Oberfläche der festen Phase in verstärktem Maße an; dadurch kommt vermutlich der gekrümmte Verlauf der Leitfähigkeitskurven während der Anlaufzeit zustande.

### Vorgang b)

Der Vorgang b) folgt, wie bereits erwähnt, einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die beobachteten Halbwertzeiten sind umgekehrt proportional den Anfangskonzentrationen in der Lösung (Tab. 1). Diese Gesetzmäßigkeit kommt dadurch zustande, daß die Geschwindigkeit des Vorganges der Oberfläche des Bodenkörpers pro Volumeneinheit der Lösung proportional ist; letztere aber ist ungefähr der Anfangskonzentration in der Lösung proportional.

Zunächst muß geprüft werden, ob dieser Vorgang durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein kann. Für die Diffusion in der Lösung gilt ebenfalls ein Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante beträgt, wenn man mit einem radialen Konzentrationsgefälle in der Lösung rechnet (vgl. II. Mitteilung)

$$k = \frac{4\pi\bar{r} \cdot z \cdot D}{V} \quad (4)$$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient,  $\bar{r}$  der mittlere Radius der Kriställchen,  $z$  die Zahl der Kriställchen und  $V$  das Volumen der Lösung. Für die Zahl der Kriställchen kann man einsetzen

$$z = \frac{F}{4\pi\bar{r}^2} \quad (5)$$

wenn  $F$  die Gesamtoberfläche der Kriställchen ist.

Dann erhält man

$$k = \frac{DF}{\bar{r} V} \quad (6)$$

Führt man die relative Gesamtoberfläche  $F_{rel} = F/F_{\infty}$  und die relative mittlere Kristallgröße  $\bar{r}_{rel} = \bar{r}/\bar{r}_{\infty}$  ein, so wird

$$k = \frac{DF_{\infty}}{\bar{r}_{\infty} V} \cdot \frac{F_{rel}}{\bar{r}_{rel}} \quad (7)$$

bzw. mit den Werten  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ,  $F_{\infty} \approx 65 \cdot 10^4 \cdot c_A' \text{ cm}^2$  ( $c_A'$  = Anfangskonzentration der zur Fällung benutzten Bariumnitratlösung in Mol/l),  $\bar{r}_{\infty} \approx 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $V = 100 \text{ cm}^3$ ,

$$k \approx 65 c_A' F_{rel} / \bar{r}_{rel} \text{ sec}^{-1}.$$

(Für  $F_{\infty}$  wurde der aus dem Isotopenaustausch ermittelte Wert für die spezifische Oberfläche des mit 0,01 molaren Lösungen gefällten Bariumsulfats eingesetzt, vgl. II. Mitteilung). Aus den radiochemischen Messungen wurden für die Fällung mit 0,01 molaren Lösungen sowohl die relative Gesamtoberfläche  $F_{rel}$  als auch die relative Kristallgröße  $\bar{r}_{rel}$  als Funktion der Zeit berechnet (vgl. II. Mitteilung, Abb. 4 und 5). Daraus erhält man für das Verhältnis dieser beiden Größen  $F_{rel}/\bar{r}_{rel}$  die in Abb. 5 eingezeichneten Werte. Zu Beginn der Fällung ist die relative Gesamtoberfläche sehr viel größer als die relative mittlere Kristallgröße; 1 Minute nach Beginn der Fällung beträgt  $F_{rel}/\bar{r}_{rel} \approx 20$ . Verwendet man diesen Wert für alle Konzentrationen, so folgt für die Halbwertszeit eines Vorganges, der durch die Diffusion in der Lösung bestimmt wird,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \approx \frac{10^{-5}}{c_A'} \text{ Minuten.} \quad (8)$$

Die beobachteten Werte für die Halbwertszeit des Vorgangs b) liegen um etwa 2 Größenordnungen höher, als man nach Gl. (8) berechnet (vgl. Tab. 1). Das bedeutet aber, daß der Vorgang b) nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein kann.

### Vorgang c)

Der Vorgang c) folgt ebenfalls einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Auch in diesem Falle sind die Halbwertszeiten den Anfangskonzentrationen in der Lösung umgekehrt proportional (Tab. 1).

Da der Vorgang c) etwa um eine Größenordnung langsamer abläuft als der Vorgang b), kann er ebenfalls nicht durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sein. Dieses Ergebnis steht nicht im Einklang mit der Annahme von TURNBULL<sup>2</sup>, daß die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle durch die Diffusion in der Lösung bestimmt sei, wenn die Kristalle eine bestimmte Größe erreicht haben. Alle beobachteten Vorgänge laufen erheblich langsamer ab, als man für einen Diffusionsvorgang in der Lösung erwartet. Auch DOREMUS<sup>4</sup> hat in jüngster Zeit darauf hingewiesen, daß die Diffusion in der Lösung für das Kristallwachstum keine Rolle spielen kann.

<sup>4</sup> R. H. DOREMUS, J. physic. Chem. 62 (1958) 1068.

Vergleicht man mit den radiochemischen Messungen, so findet man unter den gleichen Fällungsbedingungen für den Vorgang c) dieselbe Halbwertszeit wie für die OSTWALDSche Reifung.

### Wachstum und Reifung

Der Periode der Reifung ist die Periode des Wachstums vorgelagert. Demzufolge wird das Wachstum sehr wahrscheinlich durch Vorgang b) beschrieben. Diese Annahme wird dadurch gestützt, daß Vorgang b) in dem Zeitintervall beobachtet wird, in dem auf Grund der radiochemischen Messungen die Periode des Wachstums liegen muß ( $< 1$  Minute bei der Fällung mit 0,01 molaren Lösungen).

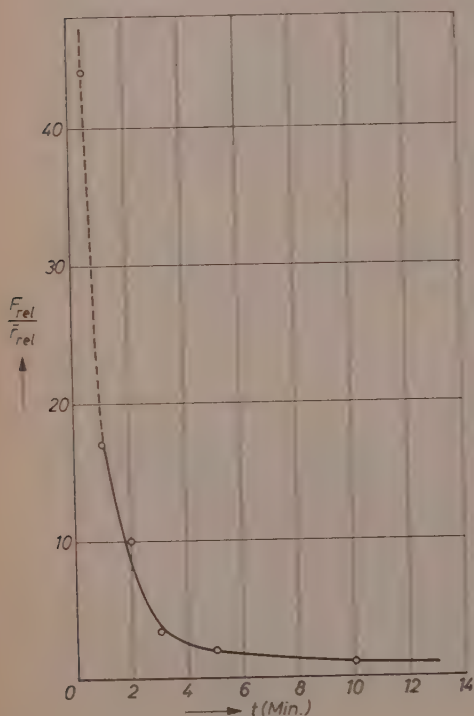


Abb. 5. Das Verhältnis der relativen Gesamtoberfläche der Bariumsulfatkristalle zur relativen mittleren Kristallgröße als Funktion der Zeit, berechnet aus den radiochemischen Messungen

Wie die vorausgehende Betrachtung zeigte, ist für die beiden Teilvorgänge während des Kristallwachstums — Wachstum und Reifung — die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung geschwindigkeitsbestimmend. Allerdings ist die Geschwindigkeit in beiden Fällen um etwa eine Größenordnung verschieden.

Dies kann zwei Ursachen haben:

1. Infolge der Reifung wird die Gesamtoberfläche des Bodenkörpers um fast eine Größenordnung kleiner. Dies kann bewirken, daß während der Reifung eine größere Halbwertszeit für die Oberflächenreaktion an der Grenzfläche Kristall/Lösung beobachtet wird als während des Wachstums.

2. Während des Wachstums werden an der Oberfläche der

Bariumsulfatkristalle Bariumionen und Sulfationen oder Bariumsulfatmoleküle eingebaut. Bei der OSTWALDSchen Reifung müssen Bariumsulfatmoleküle bzw. Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche kleinerer Kristalle abgelöst werden, bevor sie in die Oberfläche größerer Kristalle wieder eingebaut werden können. Man könnte sich vorstellen, daß die Ablösung von Bariumsulfatmolekülen oder von Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche einen höheren Energieaufwand erfordert als der Einbau der auf die Oberfläche auftretenden Moleküle oder Ionen. Demzufolge ist zu vermuten, daß die Reifung langsamer erfolgt als das Wachstum und daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der OSTWALDSchen Reifung darin besteht, daß Bariumsulfatmoleküle oder Bariumionen und Sulfationen von der Oberfläche der kleineren Kristalle abgelöst werden müssen.

In der Lösung stellt sich das Dissoziationsgleichgewicht zwischen Bariumsulfat und seinen Ionen ein. Man darf annehmen, daß die Einstellung dieses Gleichgewichts außerordentlich rasch erfolgt. (Ähnliche Ionenreaktionen in wäßrigen Lösungen sind von EIGEN<sup>5</sup> untersucht worden.) Durch dieses Dissoziationsgleichgewicht ist das Verhältnis von Bariumionen zu Sulfationen in der Lösung festgelegt. Die Dissoziationskonstante ist nicht bekannt. Die Konzentration der Bariumionen bzw. Sulfationen in der Lösung ist wahrscheinlich sehr viel größer als die Konzentration der Bariumsulfatmoleküle.

Diese Diskussion steht im Einklang mit den beobachteten Gesetzmäßigkeiten, insbesondere mit dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung.

### 3. Vor- und Nachteile von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen

Zum Schluß sollen die Vor- und Nachteile der Leitfähigkeitsmessungen und der radiochemischen Messungen einander gegenübergestellt werden.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind einfacher durchzuführen als die radiochemischen Messungen und lassen sich in kleineren Zeitabständen vornehmen. (Die Leitfähigkeit kann bei diskontinuierlicher Messung im Abstand von etwa 10 Sekunden abgelesen werden; doch sind auch kontinuierliche Messungen möglich. Bei den radiochemischen Messungen können höchstens im Abstand von etwa 30 Sekunden Proben entnommen werden.) Durch die Leitfähigkeitsmessungen werden nur die Ionen erfaßt, durch die radiochemischen Messungen alle gelösten

<sup>5</sup> M. EIGEN, Discuss. Faraday Soc. 24 (1957) 25.

markierten Individuen. In die Leitfähigkeitsmessungen gehen alle in der Lösung vorhandenen Ionen ein, auch die Ionen, die bei der Fällungsreaktion nicht beteiligt sind (z. B. Natriumionen und Nitrationen); bei den radiochemischen Messungen werden nur die markierten Individuen gemessen. Der Stoffaustausch zwischen Lösung und Bodenkörper, der einen vertieften Einblick in die Teilvorgänge einer Fällungsreaktion vermittelt, ist nur mit Hilfe von markierten Nukliden zugänglich.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß sich beide Untersuchungsmethoden, radiochemische Messungen und Leitfähigkeitsmessungen, sehr gut ergänzen.

Herrn Prof. C. WAGNER, Göttingen, danken wir für wertvolle Diskussionen.

## Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren einiger Mono- und Diaminoacridine bei Tieftemperatur

Von

ARNOLD WITTWER\* und VALENTIN ZANKER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

Mit 11 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 15. 7. 59)

Es werden die Tieftemperaturabsorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektren von 4 Mono- und 4 Diaminoacridinen gemessen. Die Banden werden nach dem PLATTschen Elektronenmodell zugeordnet und die Veränderung der einzelnen Banden bezüglich Lage und Intensität im Vergleich zum Grundkörper beobachtet. Es wird festgestellt, daß die Einführung einer  $NH_2$ -Gruppe immer einen bathochromen Effekt auf die längstwellige  $^1L_a$ -Bande bewirkt. Der Übergang in den  $^1L_b$ -Zustand wird in der Lage wenig beeinflusst. Die intensive  $^1B_b$ -Bande wird wie der Übergang in den  $^1L_a$ -Zustand nach langen Wellen verschoben. Die vor dieser Bande liegende Inflexion, die beim Acridin ebenfalls vorhanden, jedoch sehr intensitätsschwach ist, kann noch nicht eindeutig klassifiziert werden.

Die Salzbildung bewirkt ähnlich wie beim Acridin eine langwellige Verschiebung der  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Banden. Die  $^1L_b$ -Banden bleiben beim 1- und 4-Aminoacridin (letzteres bei Normaltemperatur gemessen) wie beim Acridin fast lagekonstant, während sie beim 2- und 3-Isomeren, ähnlich den anderen Banden, langwellig verschoben werden. Das 4-Aminoacridin zeigt bei Tieftemperatur eine anomale Salzbildung. Das erste Proton wird hier am Aminostickstoff angelagert, was durch die Übereinstimmung des Spektrums mit dem der Acridinbase bewiesen wird.

Der Einfluß einer zweiten  $NH_2$ -Gruppe zeigt sich beim 4,5-Diaminoacridin in einer nur ganz geringfügigen Änderung des Spektrums des 4-Aminoacridins. Hier hat die zweite Aminogruppe keinen weiteren Einfluß auf das Elektronensystem. Beim 2,6-Diaminoderivat dagegen wird durch die zweite  $NH_2$ -Gruppe der auxochrome Effekt der ersten weiter verstärkt. Sehr stark veränderte Spektren ergeben sich schließlich für das symmetrische 2,7- und 3,6-Diaminoacridin. Ein Deutungsversuch der Banden bei diesen beiden Derivaten nach PLATT führt zu dem Befund, daß die Farbbande nicht mehr — wie bisher angenommen —

\* Auszug aus der Dissertation von A. WITTWER, Fak. f. Allgem. Wissensch., T. H. München.



einem Übergang in den  ${}^1L_a$ - sondern in den  ${}^1L_b$ -Zustand zuzuordnen ist. Der Übergang in den  ${}^1L_a$ -Zustand ist als Inflexion dieser Bande vorgelagert. Beim Kation des 3,6-Diaminoacridins ist er durch die Überlagerung der sehr intensiven  ${}^1L_b$ -Bande nicht sichtbar, jedoch am Rückgang des Polarisationsgrades nachweisbar. Mit dieser Klassifizierung übereinstimmend ist auch die Deutung der intensiven UV-Bande als  ${}^1B_b$ -Bande, ausgewiesen durch die stark positive Polarisation. Der bei den Monoaminoacridinen als Inflexion vor der  ${}^1B_b$ -Bande sichtbare Übergang ist bei den beiden letzteren Derivaten intensiv und zeigt deutliche Feinstruktur. Die Klassifikation für einen Übergang in den  ${}^1B_a$ -Zustand ist hier noch nicht gesichert.

Beim Kation des 3,6-Diaminoacridins erscheint vor den intensiven UV-Banden noch eine negativ polarisierte, intensitätsschwache Bande. Diese dürfte bei der Base und bei den beiden gleichen Formen des 2,7-Diaminoacridins unter den intensiven UV-Banden verborgen sein. Sie besitzt eine große Ähnlichkeit mit einer bei den Cyaninfarbstoffen auftretenden Bande.

### Einleitung

In den vergangenen Jahren wurden von uns<sup>1,2,3,4</sup> einige absorptionsspektroskopische Arbeiten über das Acridin und seine Derivate durchgeführt. Dabei wurden die Elektronenübergänge nach einem von PLATT<sup>5</sup> für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gegebenen Elektronenmodell zugeordnet. In Fortführung dieser Arbeiten war es für uns nun weiterhin interessant, den Einfluß einer  $NH_2$ -Gruppe in Abhängigkeit von seiner Stellung am Acridinkern kennenzulernen. Dabei erschien es uns wichtig, die Absorptionsmessungen an den Monoaminoacridinen, die schon früher von CRAIG und SHORT<sup>6</sup> sowie TURNBULL<sup>7</sup> durchgeführt wurden, mit den inzwischen wesentlich verbesserten und leistungsfähigeren Meßapparaturen zu wiederholen. Durch die Ausführung der Messung bei Tieftemperatur ( $-183^\circ C$ ) konnte dazu noch eine wesentliche Verfeinerung in der Struktur der Spektren und damit eine sinnvolle Klassifizierung der Banden unter Bezugnahme auf den Acridingrundkörper erwartet werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich zunächst mit den am äußeren Ring substituierten, unsymmetrischen vier Aminoacridinen. Das

<sup>1</sup> V. ZANKER, Z. physik. Chem. Neue Folge **2** (1954) 52.

<sup>2</sup> V. ZANKER und W. SCHMID, Chem. Ber. **90** (1957) 2253.

<sup>3</sup> V. ZANKER und G. SCHIEFELE, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 86.

<sup>4</sup> V. ZANKER und P. SCHMID, Chem. Ber. **92** (1959) 615.

<sup>5</sup> J. R. PLATT, J. chem. Physics **17** (1949) 484. — J. R. PLATT und H. B. KLEVEN, J. chem. Physics **17** (1949) 470.

<sup>6</sup> D. P. CRAIG und L. N. SHORT, J. chem. Soc. [London] (1945) 419.

<sup>7</sup> N. H. TURNBULL, J. chem. Soc. [London] (1945) 441.

9-Aminoacridin, das sich im Spektrum von den anderen Isomeren bezüglich Bandenlage und Intensität deutlich unterscheidet, wurde schon früher in einem anderen Zusammenhang<sup>3</sup> behandelt. Es wird in einer später folgenden Arbeit über die Oxyacridine nochmals darauf eingegangen und dieses Derivat dabei dem Acridon gegenübergestellt.

In diesem Zusammenhang erschien es uns weiterhin interessant, die Veränderungen der Spektren dieser Monoaminoacridine zu beobachten, wenn eine zweite  $NH_2$ -Gruppe am Acridinkern substituiert wird. Zu dieser Verbindungsklasse der Diaminoacridine gehören die bekanntesten Acridinfarbstoffe. Diese haben in den letzten 10 bis 15 Jahren in der biologischen und medizinischen Forschung eine gewisse Bedeutung erlangt.

### Experimentelles

*1. Apparatives.* Die Absorptionsspektren der Monoaminoacridine wurden mit dem Unicam-Spektrometer SP 500 gemessen. Durch Einbau eines Multipliers (RCA 1P 28) konnte die Halbwertsbreite des Meßlichtes auf  $< 5 \text{ \AA}$  verbessert werden\*. Die übrigen Absorptionskurven wurden mit dem Zeiss-Spektrometer PM QII ermittelt. Die Halbwertsbreite des Meßlichtes betrug hier ebenfalls weniger als  $5 \text{ \AA}$ . Zur Messung bei Tieftemperatur wurde jeweils ein am Institut entwickeltes Zusatzgerät verwendet<sup>8</sup>.

Die Fluoreszenzpolarisationsmessungen wurden mit einer ebenfalls am Institut entwickelten Apparatur ausgeführt<sup>9, 10, 11</sup>. Zum Verständnis der ermittelten Kurven sei kurz das Meßprinzip erläutert:

Die Methode beruht auf der Erscheinung, daß bei mehratomigen Molekeln das Fluoreszenzlicht aus dem niedrigsten Elektronenanregungszustand emittiert wird. Bestrahlt man eine isotrope Lösung mit monochromatischem, linear polarisiertem Licht, so absorbieren nur die Molekeln, deren Absorptionsoszillatoren bei der eingestrahlten Wellenlänge einen Vektor in der Polarisationsrichtung haben. Hält man nun die Molekeln zur Vermeidung der Rotationsdepolarisation bis zur Emission ihrer Energie (nach  $10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  sec) fest — dies wurde bei unseren Messungen durch glasartiges Einfrieren der Lösungen erreicht —, so ist das Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert. Der Polarisationsgrad  $P$  ist definiert durch

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},$$

\* Dieses Zusatzgerät kann von der Fa. RSV, Hechendorf/Pilsensee bezogen werden.

<sup>8</sup> H. KREMPL, Dissertation T. H. München 1952. — E. MIETHKE, Dissertation T. H. München 1958.

<sup>9</sup> E. WÜRFEL, Dissertation T. H. München 1953.

<sup>10</sup> F. GUNDEL, Dissertation T. H. München 1955.

<sup>11</sup> M. HELD, Dissertation T. H. München 1959.

wobei  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  die parallel bzw. senkrecht zum Erregerlicht polarisierten Anteile des Fluoreszenzlichts sind. Aus theoretischen Überlegungen<sup>12</sup> ist bekannt, daß der Polarisationsgrad nur Werte zwischen  $+1/2$  (Emissionsoszillator parallel zum Absorptionsozillator) und  $-1/3$  (Emissionsoszillator senkrecht zum Absorptionsozillator) annehmen kann. Gewöhnlich werden diese theoretischen Werte nicht erreicht. Zwischen diesen Extremwerten liegende Polarisationsgrade sind entweder durch Überlagerung verschieden polarisierter Absorptionsbanden oder durch eine Abweichung der Oszillatorrichtungen von der Normallage bedingt.

2. *Präparatives.* Die untersuchten Mono- und Diaminoacridine wurden nach Verfahren synthetisiert, welche von ALBERT<sup>13</sup> angegeben wurden. Die freien Basen wurden mehrfach unkristallisiert und chromatographisch bzw. elektro-phoretisch ihre Reinheit festgestellt.

Die Basen wurden direkt eingewogen und durch Zugabe des Äthanol bzw. Äthanol/Äther-Gemisches und Zusatz von etwas festem  $\text{NaOH}$  — zur Verhinderung der eventuell möglichen Salzbildung — entsprechend molare Lösungen hergestellt. Die Lösungen der Kationen wurden durch Zugabe einer ausreichenden Menge Salzsäure zu den Basenlösungen erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach früher<sup>14</sup> angegebenen Verfahren gereinigt und auf optische Durchlässigkeit geprüft.

## Meßergebnisse und Auswertung

### 1. Acridinbase und Kation

Um den Einfluß des  $\text{NH}_2$ -Substituenten auf das Spektrum des Grundkörpers studieren zu können, sollen zunächst die schon früher<sup>1, 2</sup> untersuchten Elektronenspektren des Acridins und seines Kations, dargestellt in Abb. 1, betrachtet werden.

Die längstwellige Bande wird hier dem  $0 \rightarrow 0$ -Übergang zum  $^1L_a$ -Zustand zugeordnet. Von den Schwingungsbegleitern ist nur noch der  $0 \rightarrow 1$ -Übergang beobachtbar, da die höheren Übergänge von der  $^1L_b$ -Bande überlagert werden, deren  $0 \rightarrow 0$ -Übergang bei  $28200 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Der starke Abfall des Polarisationsgrades zeigt dabei an, daß diese Bande dem neuen Elektronenübergang zugehört. Wegen der Unterlagerung der positiv polarisierten  $^1L_a$ -Bande werden jedoch keine negativen Polarisationsgrade erreicht. Die intensivste Bande beim Acridin ist der Übergang in den  $^1B_b$ -Zustand. Diese Bande liegt beim Acridin bei

<sup>12</sup> Siehe TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen. Göttingen 1951.

<sup>13</sup> A. ALBERT, The Acridines. London: Edward Arnold & Co. 1951.

<sup>14</sup> V. ZANKER, Z. physik. Chem. **200** (1952) 250.

$39650\text{ cm}^{-1}$ ; sie erreicht eine Intensität von  $\log \epsilon = 5,3$ . Wie aus der Klassifikationsbetrachtung zu erwarten, ist sie stark negativ polarisiert.

Bei der Bildung des Kations durch Anlagerung eines Protons am Ringstickstoff bleiben diese Banden wohl alle erhalten, jedoch treten

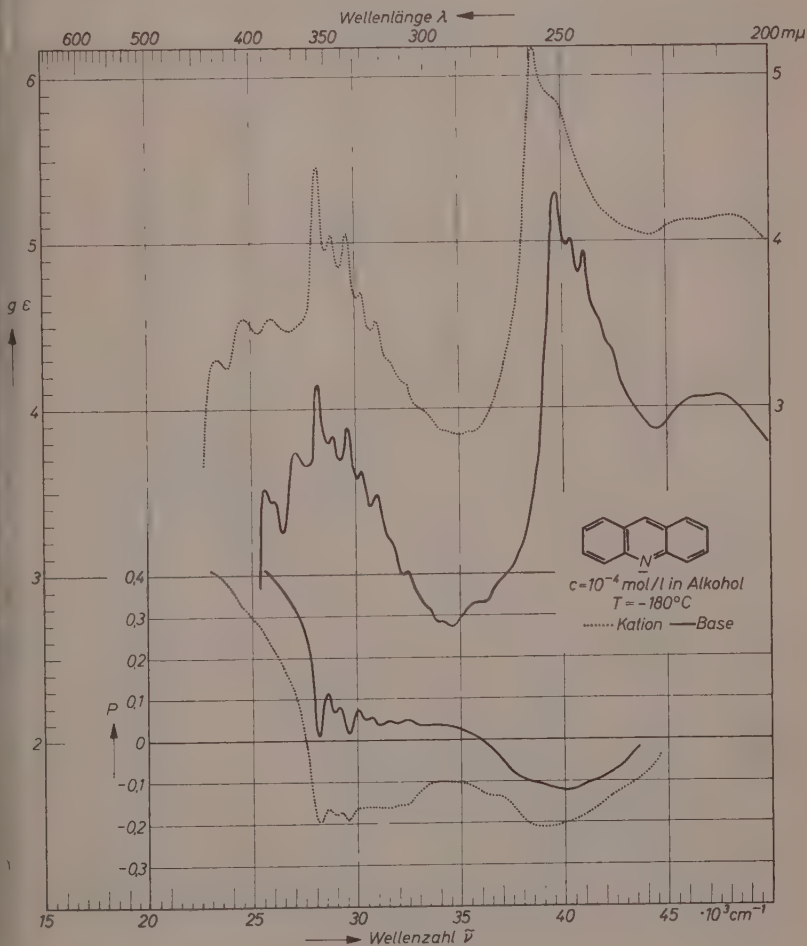


Abb.1. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsgradspektrum der Acridinbase (—) und des Kations (....); Ordinate links für die Base, rechts für das Kation. Konzentration =  $10^{-4}\text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol (96%); Temperatur:  $-183^\circ$

einige deutliche Lage- und Intensitätsänderungen auf. Am auffälligsten ist die langwellige Verschiebung der  $^1L_u$ -Bande um  $2250\text{ cm}^{-1}$ , die von einer geringen Abschwächung der Intensität begleitet ist. Die  $^1L_v$ -Bande bleibt dagegen lagekonstant und nimmt an Intensität zu.

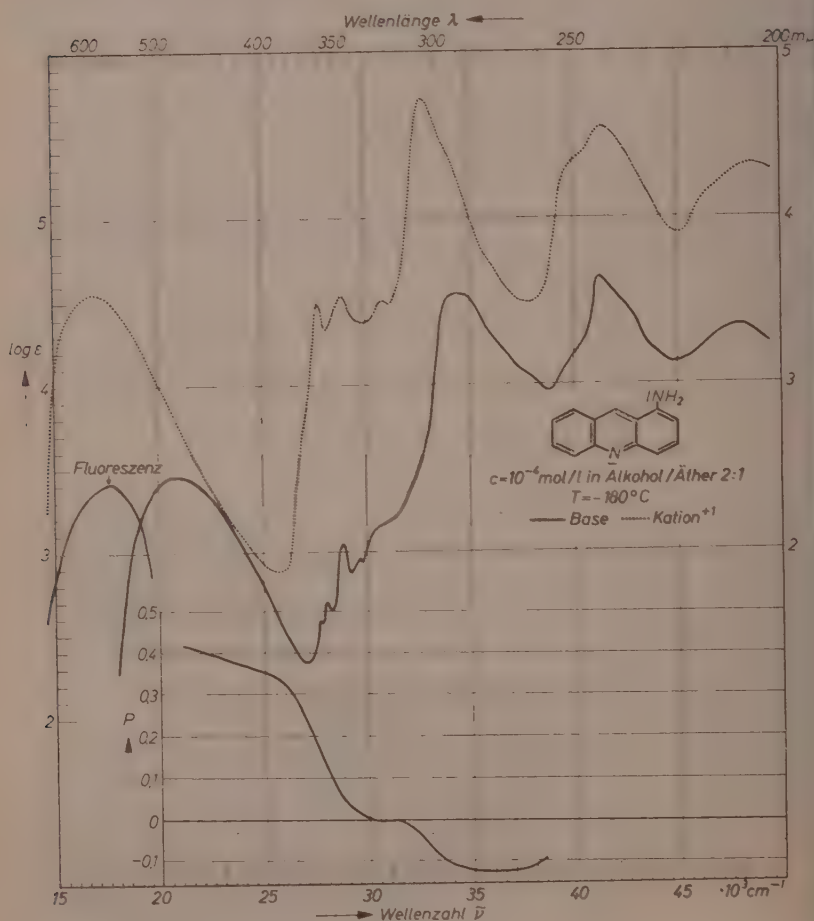


Abb. 2. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 1-Aminoacridinbase (—); Absorptionsspektrum des 1-Aminoacridinmonokations (.....). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation; Lösungsmittel: Äthanol/Äther 2:1; Konzentration:  $10^{-4}$  m; Temperatur:  $-183^\circ$

Sie ist hier wegen der geringeren Unterlagerung stark negativ polarisiert. Der Übergang in den  $^1B_b$ -Zustand, der wie bei der Base einen stark negativen Polarisationsgrad zeigt, wird unter leichter Abschwächung um  $1050\text{ cm}^{-1}$  bathochrom verschoben.

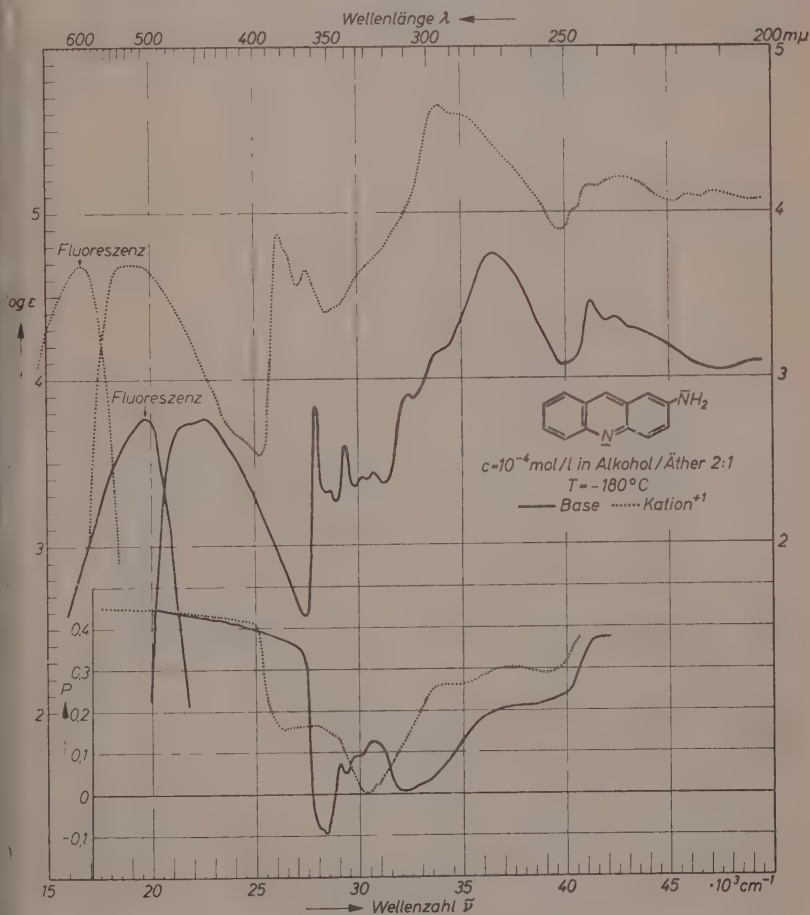


Abb.3. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 2-Aminoacridinbase (—) und des Monokations (· · ·). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation; Konzentration:  $10^{-4} \text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol/Äther 2 : 1; Temperatur:  $-183^\circ$



## 2. Monoaminoacridine

Führt man nun eine Aminogruppe an den verschiedenen Stellungen des Grundkörpers ein, so ergeben sich für die  $NH_2$ -Derivate die in den Abb. 2 bis 5 gezeigten Absorptionsspektren. Darunter befinden sich

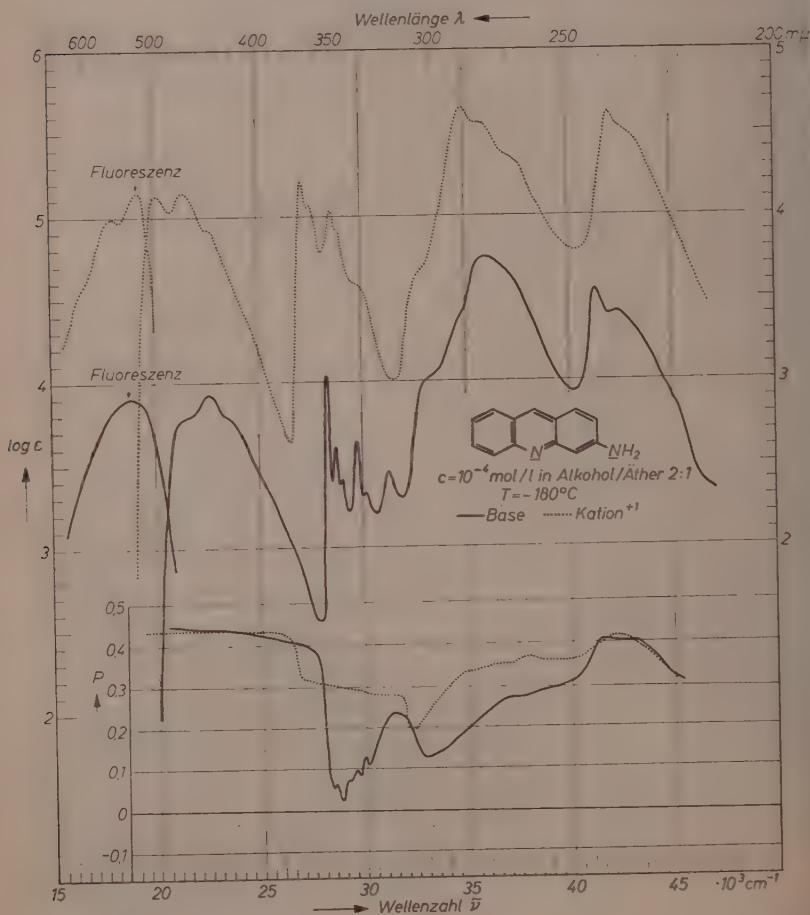


Abb. 4. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 3-Aminoacridinbase (—) und des Monokations (...). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation; Konzentration:  $10^{-4} \text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol/Äther 2:1; Temperatur:  $-183^\circ$

jeweils die dazugehörigen Fluoreszenzpolarisationsgrad- und daneben die Tieftemperaturfluoreszenzspektren. Beim 1-Aminoacridin in Abb. 2 fehlten diese Kurven, weil hier keine Fluoreszenz vorhanden ist.

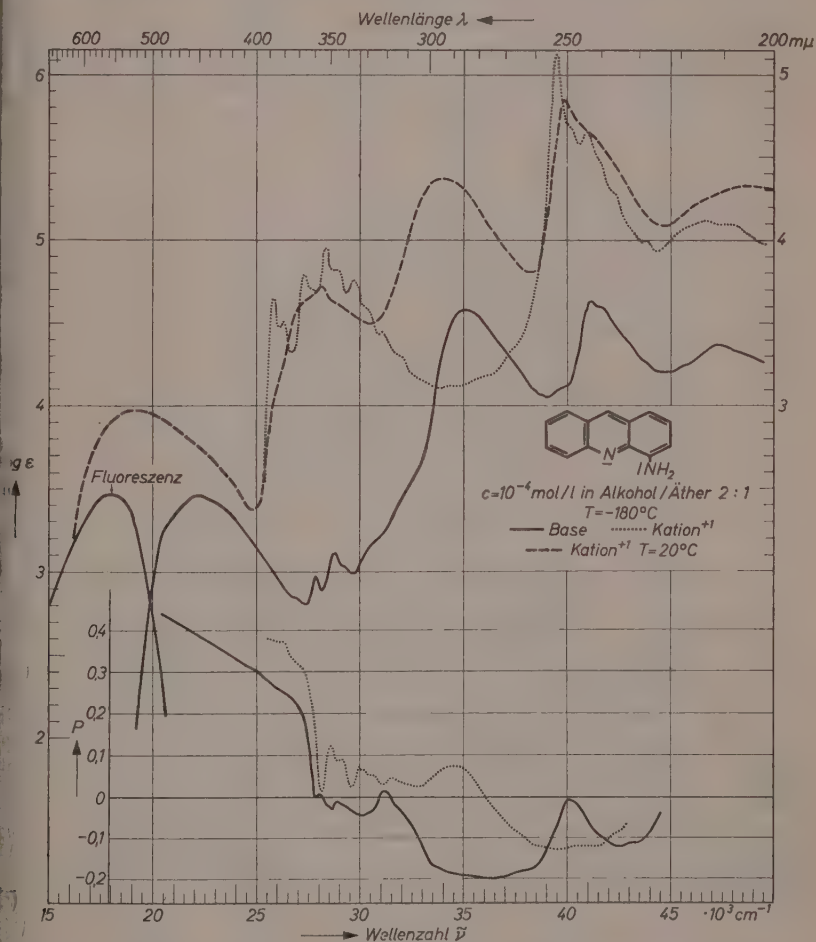


Abb. 5. Absorptions-, Fluoreszenz- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 4-Aminoacridinbase (—); Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum des 4-Aminoacridinmonokations (...); Konzentration:  $10^{-4}$  m; Lösungsmittel: Äthanol/Äther 2:1; Temperatur:  $-183^\circ$ . Absorptionsspektrum des 4-Aminoacridinkations ( $c = 10^{-4}$  m) bei  $20^\circ$  (---)

## a) Freie Basen

Wie den Abb. 2 bis 5 zu entnehmen ist, bewirkt die Einführung der Aminogruppe in allen 4 Stellungen eine bathochrome Verschiebung der längstwelligsten  $^1L_a$ -Bande. Sie beträgt 4000 bis 6300  $\text{cm}^{-1}$ ; in 2-Stellung (Abb. 3) ist die Verschiebung am geringsten, über die 3- und 4-Stellung (Abb. 4 und 5) nimmt sie zu und erreicht bei der 1-Stellung einen Maximalwert. Dabei ist die Verschiebung auf den zum Teil unstrukturierten  $0 \rightarrow 1$ -Übergang der  $^1L_a$ -Bande des Acridins bezogen. Fast unverändert in der Lage bleibt dagegen der Übergang in den  $^1L_b$ -Zustand.

Der Polarisationsgrad der Fluoreszenz nimmt wohl bei den 4 Isomeren ab, er erreicht jedoch keine negativen Werte. Da beim 2- und 3-Aminoacridin infolge des großen Abstandes der beiden längstwelligsten Banden eine Überlagerung der verschieden orientierten Elektronenübergänge ausscheidet, muß hier also die Richtung der beiden Oszillatoren wesentlich von  $90^\circ$  abweichen. Ein Verständnis dafür gibt die asymmetrische Substitution und der Verlust der  $C_{2v}$ -Symmetrie. Die  $^1L_a$ - und  $^1L_b$ -Banden des 1- und 4-Aminoacridins sind jedoch nicht durch tiefe Absorptionsminima getrennt. Hier dürfte neben der Winkelabweichung der Oszillatoren von  $90^\circ$  auch noch eine Überlagerung der beiden Banden zur Verminderung der Polarisationsgradänderung beitragen.

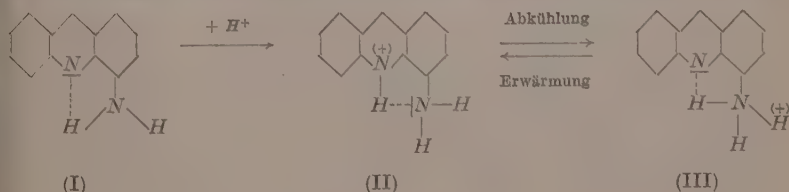
Die  $^1B_b$ -Bande wird durch die  $NH_2$ -Substitution ebenfalls stark beeinflusst. Der bathochrome Effekt ist wie bei der  $^1L_a$ -Bande in der 1-Stellung am größten und nimmt zum 4-, 3- und 2-Aminoacridin ab. Beim 1- und 4-Isomeren ist der Polarisationsgrad stark negativ, woraus wiederum die Zuordnung für diesen Übergang eindeutig hervorgeht. Beim 2- und 3-Aminoacridin zeigt diese Bande jedoch einen positiven Polarisationsgrad. Daraus kann man schließen, daß entweder der Übergang in den  $^1B_b$ -Zustand stark aus seiner beim Acridin in der langen Molekelachse orientierten Richtung verdreht ist, oder daß der  $^1L_a$ -Oszillator wesentlich von seiner beim Grundkörper in der kurzen Achse liegenden Schwingungsrichtung abweicht. Die relative Meßmethode läßt diese Aussage ohne weiteres zu. Wir neigen nun mehr zu einer Deutung in letzterer Hinsicht, insbesondere deshalb, weil damit auch die geringe Polarisationsgradänderung für die  $^1L_b$ -Bande verständlich wird.

Vor der  $^1B_b$ -Bande liegt bei allen 4 Isomeren ein Absorptionsbereich, der gelegentlich auch leichte Maxima zeigt. Eine begründete Zuordnung für diese schwachen Absorptionsbanden ist augenblicklich

noch nicht möglich. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie mit dem Übergang in einen  ${}^1B_u$ -Zustand zusammenhängen, der an dieser Stelle zu erwarten ist. Daneben besteht jedoch auch die Möglichkeit, die Inflexionen Teilchromophoren oder  $n \rightarrow \pi$ -Übergängen (bei den Basen) zuzuordnen. Die nach der kurzwelligen Seite der  ${}^1B_b$ -Bande folgenden Absorptionsmaxima gehören zu höheren Anregungszuständen. Die PLATT'sche Nomenklatur erfaßt auch diese Zustände, es scheint jedoch verfrüht, dafür jetzt schon bestimmte Zuordnungen zu machen.

### b) Kationen

Bei der Bildung der einfach geladenen Kationen tritt im allgemeinen, ganz ähnlich wie beim Grundkörper, eine langwellige Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande ein. Sie kann bis zu  $3900\text{ cm}^{-1}$  betragen, wie dies beim 1-Aminoacridin der Abb. 2 der Fall ist. Diese Analogie zum Acridin weist darauf hin, daß das Proton wie bei der Muttersubstanz am Ring-N-Atom angelagert wird. Durch eine Addition des Protons an die Aminogruppe müßte nämlich eine hypsochrome Verschiebung beobachtet werden, da die  $\text{NH}_3^+$ -Gruppe praktisch keine farbvertiefende Wirkung hat. Man müßte im letzteren Falle eine Absorptionskurve erhalten, die sich nur wenig von der der Acridinbase unterscheidet. Dieser Fall tritt als Ausnahme nun tatsächlich beim 4-Aminoacridin-kation ein. Aus dem Tieftemperaturspektrum ist zu ersehen, daß bei  $-183^\circ\text{C}$  in äthanolischer Lösung die  $\text{NH}_2$ -Gruppe das erste Proton aufnimmt und diese Gruppe die stärkste basische Stelle in der Molekel ist. Bei Zimmertemperatur tritt sowohl in wäßriger als auch in alkoholischer Lösung bei Säurezusatz die normale Salzbildung mit der zu erwartenden langwelligen Verschiebung der  ${}^1L_a$ -Bande ein. Man kann diesen Effekt verstehen, wenn man annimmt, daß bei der Base eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem freien Elektronen-paar des Ringstickstoffs und einem Wasserstoffatom der Aminogruppe ausgebildet ist (I). Bei Normaltemperatur wird diese Bindung wegen der Torsion der  $\text{NH}_2$ -Gruppe und durch Stöße der Nachbarmolekeln nicht stabil sein. Daher kann das Proton, wenn auch nicht so leicht wie



bei den übrigen Isomeren, an das Ring-*N*-Atom gelangen. Bei tiefer Temperatur wird die Drehfähigkeit der Aminogruppe eingefroren, und die Stöße werden stark vermindert. Dadurch wird die Wasserstoffbrücke stabilisiert und das Proton kann nur an das freie Elektronenpaar der Aminogruppe angelagert werden. Man kann sich jedoch diese anomale Salzbildung auch durch die Annahme erklären, daß das 4-Aminoacridinkation (II), das bei Normaltemperatur gebildet wird, bei der Abkühlung in das Ammoniumacridinkation (III) übergeht, indem das Proton über eine Wasserstoffbrücke vom Ringstickstoff an den benachbarten Aminostickstoff abgegeben wird. Dabei müßte jedoch bei Tieftemperatur entweder die Basizität am Ring-*N*-Atom geringer oder die an der  $NH_2$ -Gruppe größer werden, wie dies auch schon früher ausgesprochen wurde<sup>15</sup>. Infolge dieser anomalen Salzbildung ist auch beim Vergleich mit den Kationen der anderen Isomeren das Normaltemperaturspektrum des 4-Aminoacridinkations verwendet worden.






Hinsichtlich der  $^1L_b$ -Bande unterscheiden sich die 1- und 4-Aminoacridine von den in 2- und 3-Stellung substituierten Isomeren. Bei den ersteren bleibt die Lage dieser Bande fast unverändert, während letztere eine bathochrome Verschiebung — ähnlich wie für die  $^1L_a$ -Bande festgestellt — zeigen.

Die  $^1B_b$ -Bande wird wie beim Acridin durch die Salzbildung langwellig verschoben. Auch hier treten, wie bei den Basen, vor und hinter dieser Bande Elektronenübergänge auf, die noch nicht eindeutig zu klassifizieren sind.

Die Dikationen, die bei allen vier untersuchten Isomeren in stark saurer Lösung zu erzeugen sind, haben ganz ähnliche Spektren wie das Acridinkation. Dies ist bereits früher von TURNBULL<sup>7</sup> gezeigt worden; daher wurde auf eine Darstellung dieser Spektren verzichtet. Wie vorhin schon erwähnt, wird durch die Anlagerung des zweiten Protons an die  $NH_2$ -Gruppe der Einfluß dieses Substituenten als Elektronendonator fast vollständig ausgeschaltet. Dadurch wird die Gleichheit der Spektren von den Dikationen der Monoaminoacridine mit dem Acridinkation verständlich.

In der folgenden Tabelle sind die Bandenlagen, Intensitäten und Polarisationsgrade der eindeutig klassifizierten Elektronenbanden für den Grundkörper und die 4 Aminoderivate, jeweils für Base und Monokation, zusammenfassend dargestellt.

<sup>15</sup> V. ZANKER und A. WITTWER, Sonderheft der Internat. Tagg. H-Brückenbindg. Ljubljana 1957. Pergamon Press Ltd., London (1957), S. 277.

	${}^1L_a$			${}^1L_b$			${}^1B_b$		
	$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \epsilon$		$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \epsilon$		$\tilde{\nu}(0-0)$	$\log \epsilon$	
	Kation	23350	3,3	28250	4,45	-0,20	38600	5,15	-0,21
	Base	25600	3,5	28200	4,15	0,01	39650	5,3	-0,12
	Kation <sup>+1</sup>	16900 (0-1) (?)	3,55	27750	3,5	—	32800	4,7	—
	Base	20800 (0-1) (?)	3,45	27800	2,55	-0,12	34400	4,55	( 0,12)
	Kation <sup>+1</sup>	18600	3,7	26150	3,9	+0,16	33950	4,65	+0,25
	Base	21600	3,75	27900	3,85	-0,08	36500	4,75	+0,20
	Kation <sup>+1</sup>	20200	4,15	27200	4,2	+0,32	34950	4,65	+0,34
	Base	21400	3,8	28300	4,05	+0,05	36000	4,75	+0,28
	Kation <sup>+1</sup>	25850	3,65	28300	3,95	+0,01	39550	5,15	-0,13
	Base	22250 (0-1) (?)	3,45	27850	3,0	0,00	35100	4,60	-0,19



## 3. Diaminoacridine

Führt man nun eine zweite  $NH_2$ -Gruppe am Acridinkern ein, so ergeben sich Spektren, wie sie für einige synthetisch leichter zugänglichen Vertreter dieser Klasse in den Abb. 6 bis 9 dargestellt sind. Abb. 6 zeigt zunächst das Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsgradspektrum der 4,5-Diaminoacridinbase. Das Spektrum des Monokations

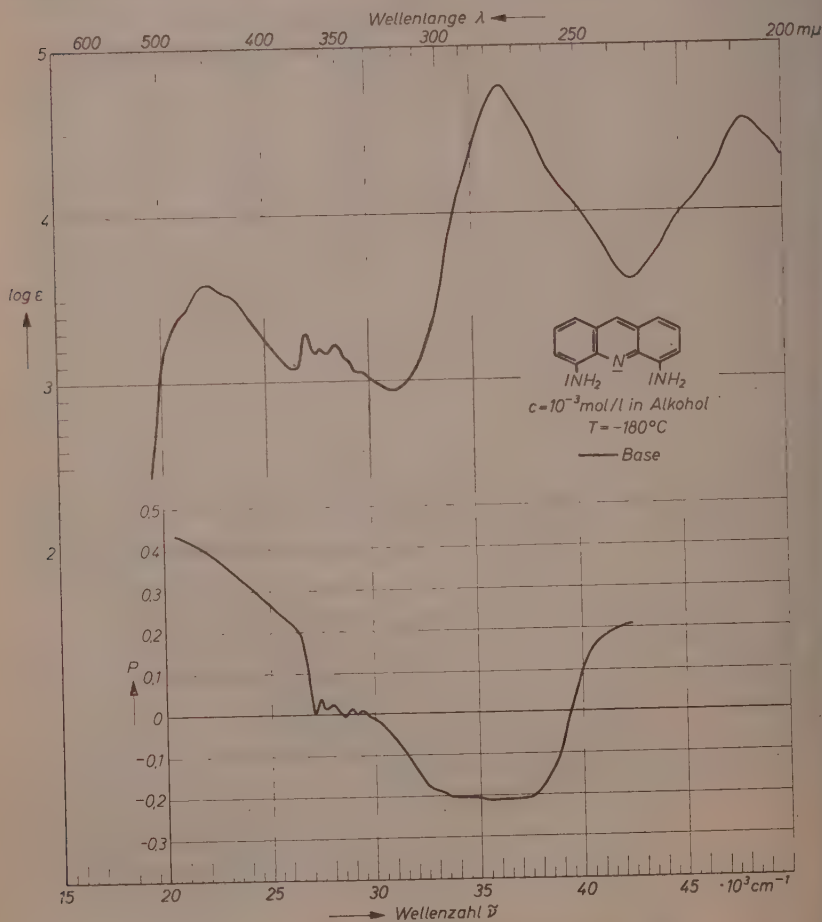


Abb. 6. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 4,5-Diaminoacridinbase (—); Konzentration:  $10^{-3} \text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol (96%); Temperatur:  $-183^\circ$

läßt sich hier nicht angeben, da die  $P_k$ -Werte für die verschiedenen prototropen Formen relativ nahe beieinander liegen und im Existenzgebiet des einwertigen Kations auch noch Base bzw. Dikation in entsprechender Anteiligkeit vorhanden sind. Dies ist bereits von ALBERT<sup>13</sup> vermerkt worden.

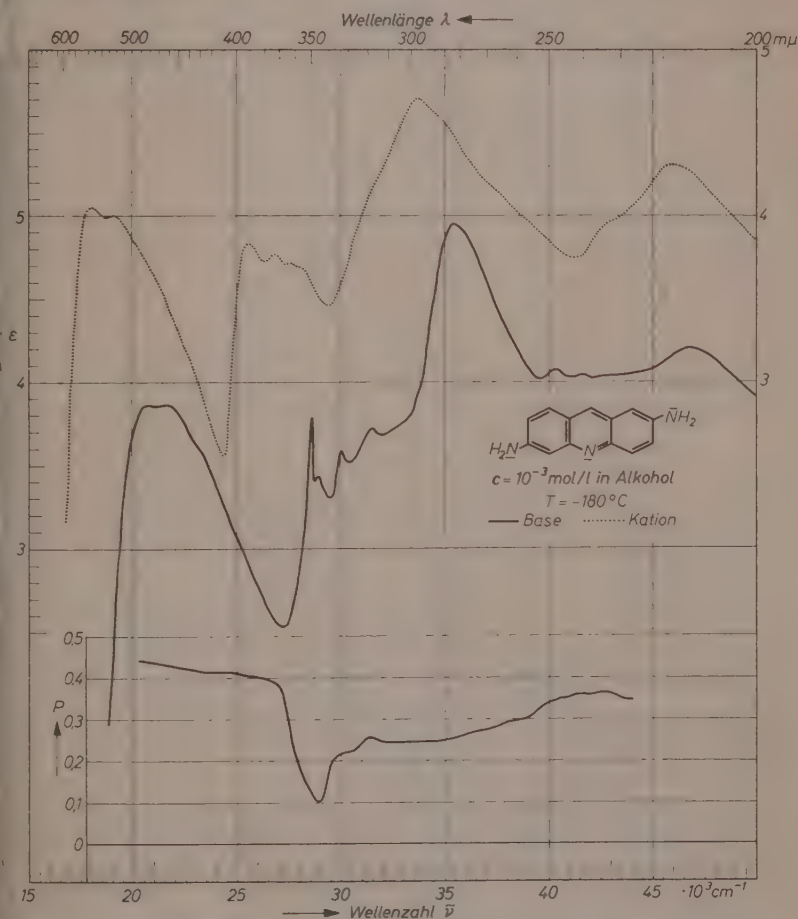


Abb.7. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 2,6-Diaminoacridinbase (—); Absorptionsspektrum des Monokations (..). Konzentration:  $10^{-3} \text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol (96%); Temperatur:  $-183^\circ$ . Ordinate links für die Base, rechts für das Kation

Vergleicht man nun dieses Spektrum mit dem 4-Aminoacridin, so erkennt man, daß die zweite  $NH_2$ -Gruppe in symmetrischer 5-Stellung nur einen sehr geringen Einfluß auf das Spektrum hat. Die längstwelligen Banden bei 22 200, 27 000 und 36 300  $cm^{-1}$  können also wie beim 4-Aminoacridin den Übergängen in den  $^1L_a^-$ ,  $^1L_b^-$  und  $^1B_b^-$ -Zustand

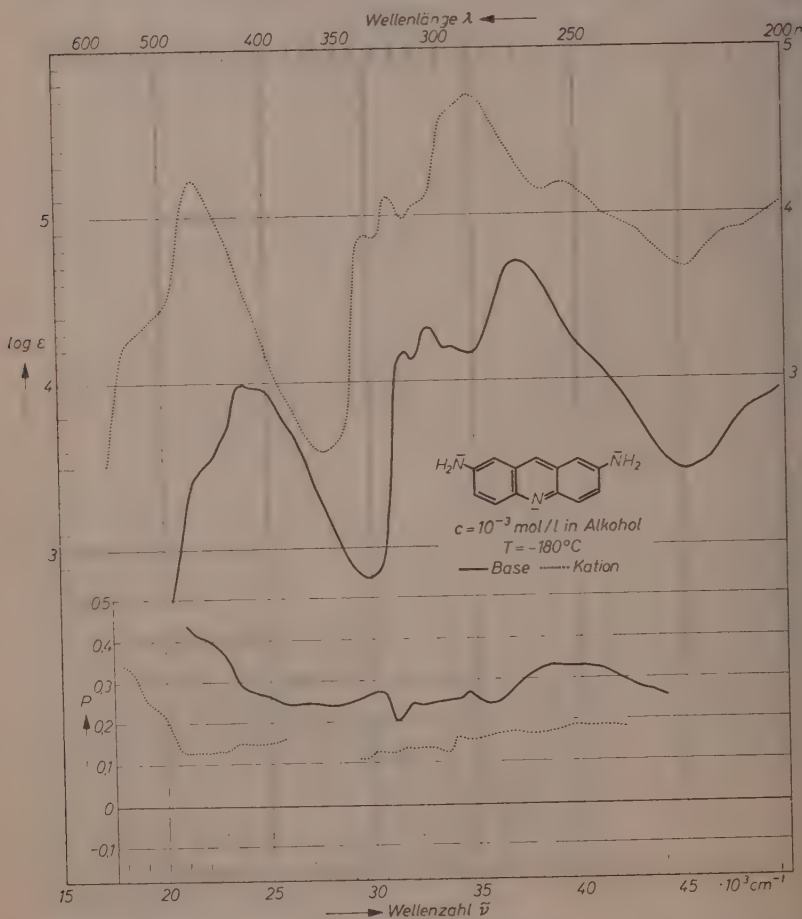


Abb. 8. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationsspektrum der 2,7-Diaminoacridinbase (—) und des Monokations (...). Ordinate links für die Base rechts für das Kation. Konzentration:  $10^{-3} m$ ; Lösungsmittel: Äthanol (96%)  
Temperatur:  $-183^\circ$

zugeordnet werden. Auch das in Abb.7 dargestellte Spektrum des unsymmetrisch substituierten 2,6-Diaminoacridins zeigt sowohl als Base, wie auch als Kation, eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Spektrum des 2- bzw. 6- oder 3-Aminoacridins. Die zweite  $NH_2$ -Gruppe bewirkt hier lediglich eine Verstärkung des durch die erste Substitution

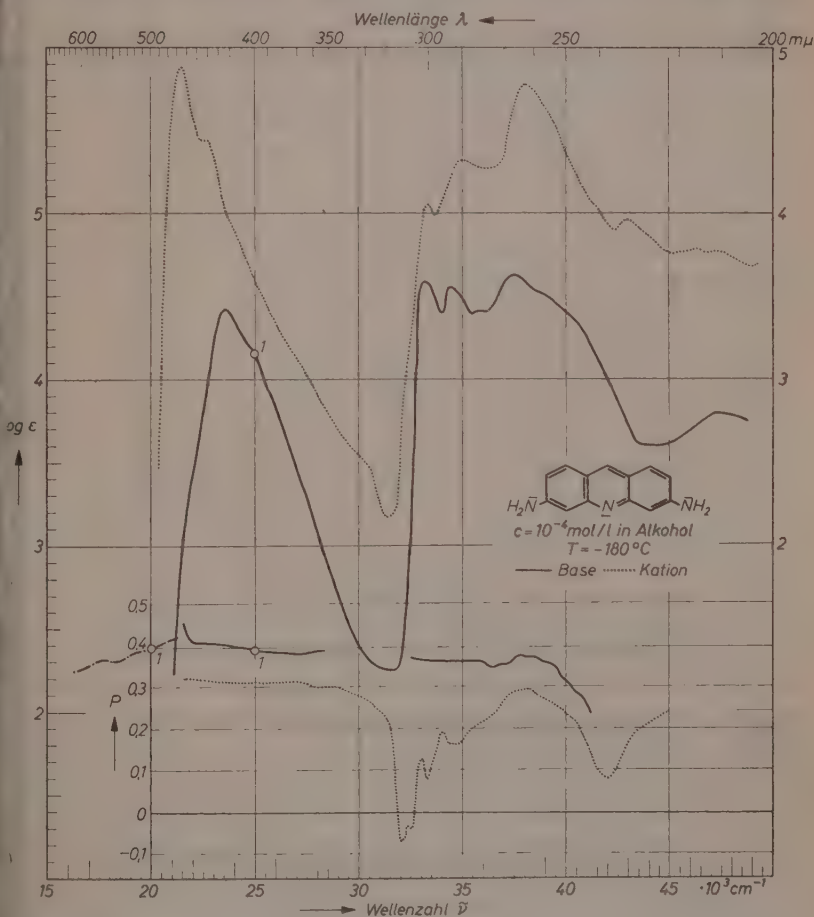


Abb.9. Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektrum der 3,6-Diaminoacridinbase (—) und des Monokations (...). Ordinate links für die Base, rechts für das Kation. Konzentration:  $10^{-4} \text{ m}$ ; Lösungsmittel: Äthanol (96%); Temperatur:  $-183^\circ$

hervorgerufenen Effekts. Durch die Anlagerung eines Protons am Ringstickstoff wird, ähnlich wie bei den 2- und 3-Aminoacridinen, eine langwellige Verschiebung aller Banden hervorgerufen.

Beim symmetrischen 2,7-Diaminoacridin, welches in Abb. 8 dargestellt ist, wird dagegen eine wesentliche Änderung des Spektrums gegenüber den Monoaminoacridinen erkennbar. Die für alle Mono- und bisher besprochenen Diaminoacridine charakteristischen, wenig strukturierten  $^1L_a$ - und die fein gegliederten  $^1L_b$ -Banden sind hier nicht mehr eindeutig zu erkennen. Das Spektrum hat jetzt im langwelligen Teil einen ähnlichen Verlauf wie beim Acridin, jedoch ist die Bandenstruktur fast verschwunden. Eine Deutung nach der PLATTschen Klassifikationsbetrachtung ist auch jetzt noch möglich, wenn man die intensiven Banden im Sichtbaren, bei der Base bei  $23900\text{ cm}^{-1}$  und beim Kation bei  $21600\text{ cm}^{-1}$ , einem  $^1L_b$ -Übergang zuordnet. Diese Zuordnung zu einem in der langen Achse polarisierten Elektronenübergang ist in guter Übereinstimmung mit der Vorstellung, daß die Farbbande durch einen Übergang zustandekommt, der durch die Elektronenbewegung zwischen den beiden  $NH_2$ -Gruppen zu beschreiben ist. Vor diesen Banden ist sowohl bei der Base (bei etwa  $21500\text{ cm}^{-1}$ ) als auch beim Kation (bei etwa  $18500\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich eine Inflexion sichtbar, die dann dem  $^1L_a$ -Übergang entsprechen müßte. Für diese Deutung spricht auch der Abfall des Polarisationsgrades in der intensiven Farbbande.

Die intensivsten Banden im UV, bei der Base bei  $37000\text{ cm}^{-1}$  und beim Kation bei  $34800\text{ cm}^{-1}$ , dürften wieder dem Übergang in den  $^1B_b$ -Zustand zugehören. Vor dieser Bande liegt sowohl bei der Base (bei  $31600\text{ cm}^{-1}$ ) wie auch beim Kation (bei  $29800\text{ cm}^{-1}$ ) mit  $\log \epsilon = 4,2$  bzw.  $3,8$  eine intensive, strukturierte Bande. Auch diesen Übergang könnte man auf den ersten Blick als Übergang in den  $^1L_b$ -Zustand ansehen. Vor allem ein Vergleich mit dem 2,6-Isomeren legt zunächst diese Annahme nahe. Nach unserer Ansicht ist es jedoch wesentlich wahrscheinlicher, daß diese Bande aus der Inflexion hervorgeht, die bei allen Monoaminoacridinen vor der  $^1B_b$ -Bande zu finden ist. Ob diese Bande einem Übergang in den  $^1B_a$ -Zustand zuzuordnen ist, läßt sich vorläufig auch aus dem Polarisationsverlauf der Fluoreszenz nicht sagen. Diese Kurve ist im Bereich von  $26000$  bis  $29000\text{ cm}^{-1}$  auch für das Kation nicht meßbar, da die Fluoreszenz im Absorptionsminimum außerordentlich gering und der Streulichtanteil deshalb relativ groß ist.

Substituiert man nun schließlich die beiden  $NH_2$ -Gruppen in 3,6-Stellung, so erhält man im 3,6-Diaminoacridin einen typischen Vertreter

der Acridinfarbstoffe, dessen Spektrum in Abb. 9 gezeigt wird. Wie man daraus ersehen kann, ist das Basenspektrum dieses Diaminoacridins dem des 2,7-Isomeren noch sehr ähnlich. Aus der Entwicklung des Acridinspektrums zum 2,7- und nun zum 3,6-Derivat muß man folgern, daß die Bande bei  $23500\text{ cm}^{-1}$  die  $^1L_b$ -Bande ist. Die Inflexion

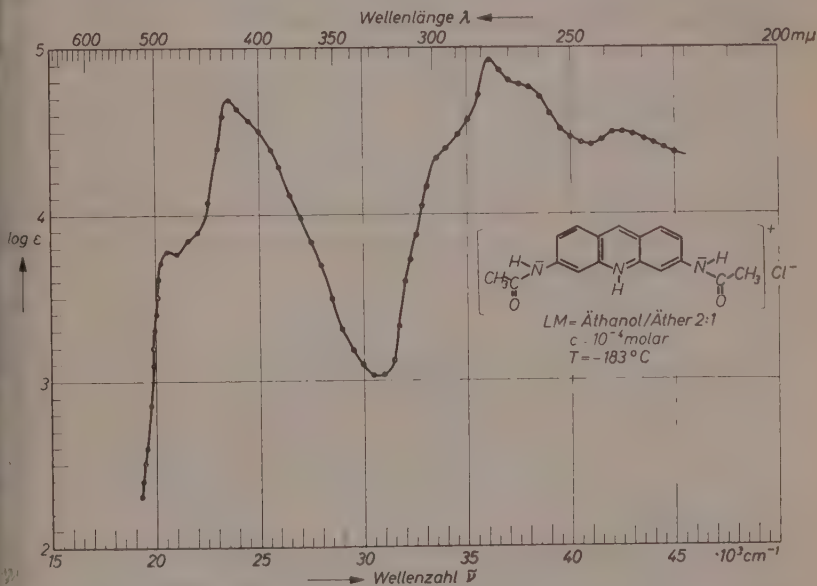


Abb. 10. Absorptionsspektrum des 3,6-Bis-Monoacetylaminocridinkations; Konzentration:  $10^{-4}$  m; Lösungsmittel: Äthanol/Äther 2:1; Temperatur:  $-183^\circ$

bei  $21500\text{ cm}^{-1}$ , also vor der  $^1L_b$ -Bande, ist nur noch sehr schwach ausgeprägt. Sie ist jedoch aus dem Abfall des Fluoreszenzpolarisationsgrades als eigener Elektronenübergang zu erkennen und dürfte die  $^1L_a$ -Bande sein. (Die Polarisationsgradkurve der Fluoreszenz ist im Absorptionsminimum aus den oben angegebenen Gründen wieder unterbrochen.) Die Bande vor dem  $^1B_b$ -Übergang bei  $33200\text{ cm}^{-1}$  ist hier noch weiter bis auf  $\log \varepsilon = 4,6$  angestiegen und erreicht damit sogar die  $^1B_b$ -Bande bei  $37500\text{ cm}^{-1}$  an Intensität.

Beim Kation ist die bei der Base dem Übergang in den  $^1L_a$ -Zustand zugeordnete Inflexion nicht mehr sichtbar. Sie dürfte von der bei der Protonenanlagerung noch weiter langwellig auf  $21500\text{ cm}^{-1}$  vorgerückten



und in der Intensität auf  $\log \varepsilon = 4,9$  angestiegenen  ${}^1L_b$ -Bande vollständig überlagert sein. Der für diese Bande ermittelte, niedrige Polarisationsgrad von nur 0,3 kann durch eine derartige Überlagerung verstanden werden. Eine weitere Stütze für die Annahme, daß die  ${}^1L_a$ -Bande überdeckt ist, dürfte im Spektrum des 3,6-Diacetylaminocridinkations gegeben sein. Dieses Derivat ist in einer bisher unveröffentlichten Arbeit untersucht worden<sup>15</sup> und wird hier in Abb. 10 dargestellt. Die Verbindung kann infolge der Acylierung der  $NH_2$ -Gruppe als ein Zwischenglied mit schwächerer auxochromer Wirksamkeit angesehen werden. Wie man sieht, rücken hier gegenüber dem Acridinkation die beiden  ${}^1L$ -Banden schon näher zusammen, jedoch ist die  ${}^1L_a$ -Bande, ähnlich wie beim 2,7-Diaminoacridin in Abb. 8, noch sehr deutlich als Inflexion zu erkennen. Auch in den Intensitäten zeigt sich eine fortlaufende Steigerung der  ${}^1L_b$ - und eine Abschwächung der  ${}^1L_a$ -Bande mit der Verstärkung der Auxochrome.

Das Acridinorange-kation, das mit den stärksten Elektronendonatoren substituierte Homologe, fügt sich damit gut in diese Reihe ein. Bei diesem Farbstoffkation wurde früher<sup>1</sup> aus Intensitäts- und Polarisationsbetrachtungen die längstwellige Bande als Übergang in den  ${}^1L_a$ -Zustand klassifiziert. Diese Zuordnung wird jedoch nach den jetzt vorliegenden, wesentlich erweiterten Befunden, und nach den von anderer Seite erbrachten Hinweisen\*, in der angegebenen Weise zu korrigieren sein.

Beim 3,6-Diaminoacridinkation ist bei  $32000\text{ cm}^{-1}$  noch eine Inflexion sichtbar, die von einem starken Abfall des Polarisationsgrades begleitet ist. Bei der Base und den beiden prototropen Formen des 2,7-Isomeren ist dieser Übergang nicht sichtbar. Er dürfte aber bei diesen Spektren unter den intensiven UV-Banden verborgen sein. Besonders gut kommt diese negativ polarisierte Bande beim Acridinorange-kation zum Vorschein<sup>1</sup> und bei anderen bisher untersuchten Acridinorangederivaten<sup>17</sup>. Ähnliche negative Banden geringer Intensität sind auch bei den Cyaninfarbstoffen beobachtbar<sup>11, 18, 19</sup>. Aus diesem Grunde würde schon vermutet, daß diese Banden bei den

\* Wir danken Herrn Prof. FÖRSTER bestens für die an 3,6-substituierten Acridinen erzielten und uns mündlich mitgeteilten Ergebnisse.

<sup>16</sup> G. SCHIEFELE, Diplomarbeit T. H. München 1955.

<sup>17</sup> E. MIETHKE, Diplomarbeit T. H. München 1955.

<sup>18</sup> J. KERN, Dissertation T. H. München 1959.

<sup>19</sup> G. SCHEIBE, J. KERN und F. DÖRR, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 63 (1959) 117.

Acridinfarbstoffen einem ähnlichen Elektronenübergang wie bei den Cyaninen entsprechen<sup>19</sup>. Dies würde bedeuten, daß diese cyaninartigen Banden neben den aromatischen—nach PLATT klassifizierbaren—auftreten. Andererseits wäre es aber auch denkbar, daß dieser senkrecht zur langen Achse polarisierte Übergang zu einem  ${}^1B_a$ -Übergang gehört. Betrachtet man aber diese Bande als zu einem derartigen Übergang gehörend, dann entfällt die Zuordnung  ${}^1B_a$  sicherlich für die Bande, die

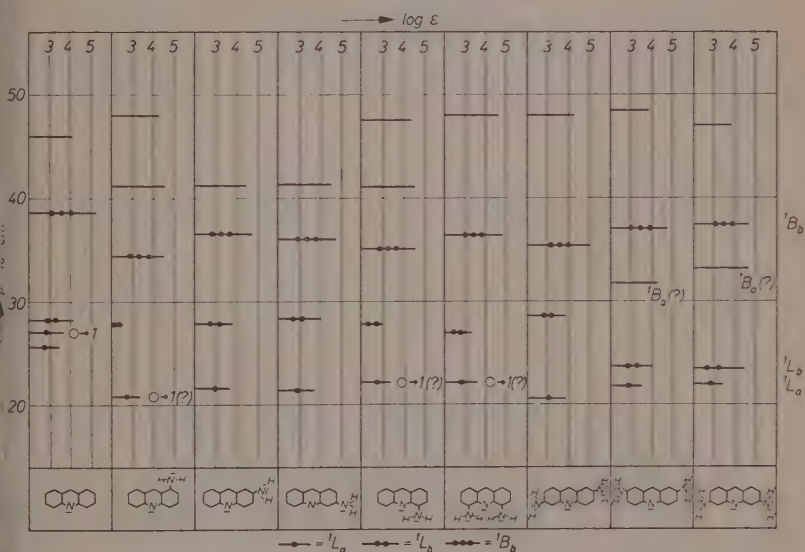


Abb. 11a. Schematische Darstellung der Lage und Intensität der Banden der Basen des Acridins, des 1-, 2-, 3- und 4-Aminoacridins und des 4,5-, 2,6-, 2,7- und 3,6-Diaminoacridins

bei der Base und beim Kation bei etwa  $33400\text{ cm}^{-1}$  liegt. Für diese bliebe dann nur noch eine Deutung durch Teilchromophore, wie sie schon bei den Monoaminoacridinen diskutiert wurde.

Die Klassifizierung der  ${}^1B_b$ -Bande ist wiederum eindeutig. Sie liegt bei  $38000\text{ cm}^{-1}$ . Ihr positiver Polarisationsgrad ist ein weiterer Hinweis darauf, daß die längstwellige Bande in der gleichen Richtung wie dieser Übergang, das heißt also in der langen Achse, polarisiert ist. Damit ist ein weiterer Grund vorhanden, die längstwellige Bande bei den Acridinfarbstoffen als  ${}^1L_b$ -Bande zu klassifizieren.

## Zusammenfassung und Schlußbetrachtung

Eine zusammenfassende Darstellung der Bandenklassifikation für die untersuchten 4 Amino- und Diaminoacridine, zusammen mit dem Grundkörper Acridin, gibt für die Basen Abb. 11 a und für die Kationen Abb. 11 b. Im allgemeinen sind die Bandenlagen auf die  $0 \rightarrow 0$ -Bande des betreffenden Elektronenübergangs, in besonderen Fällen — jeweils vermerkt — auf den  $0 \rightarrow 1$ -Übergang bezogen.

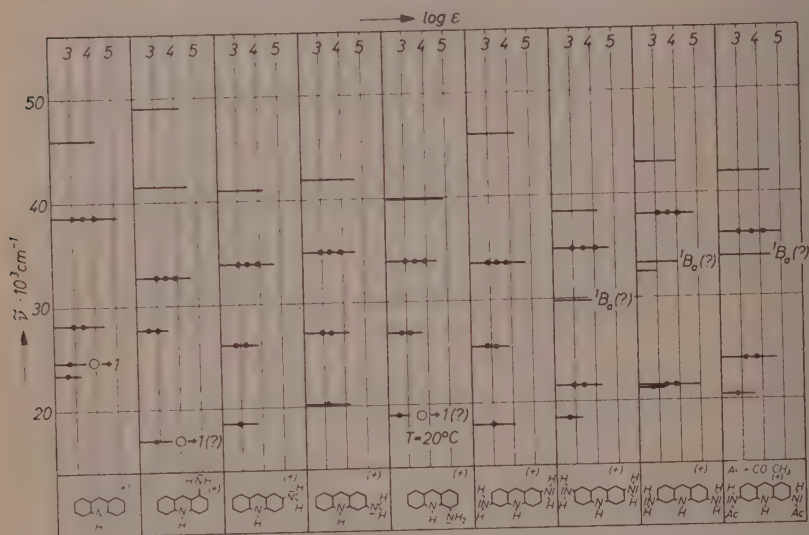


Abb. 11b. Schematische Darstellung der Lage und Intensität der Banden der Monokationen des Acridins, des 1-, 2-, 3- und 4-Aminoacridins und des 4,5-, 2,6-, 2,7- und 3,6-Diaminoacridins

Diese beiden Schemas zeigen nochmals sehr deutlich, daß die asymmetrische Substitution bei den Monoaminoacridinen zu einer starken Aufspaltung der beiden längstwelligsten  $1L_a$ - und  $1L_b$ -Banden führt. Bei unsymmetrischer Disubstitution ist die Aufspaltung von ähnlicher Größe. Die symmetrische Disubstitution führt die beiden Banden, abhängig von der Stellung der  $NH_2$ -Substituenten, wieder näher zusammen. Beim 3,6-diaminosubstituierten Derivat ist die langwellige Verschiebung der  $1L_b$ -Bande und die kurzwellige der  $1L_a$ -Bande maximal, so daß die beiden Banden lagemäßig praktisch zusammenfallen.

Mit dieser bathochromen bzw. hypsochromen Verschiebung gekoppelt ist der Anstieg bzw. Abfall der Bandenintensität. Diese beiden Effekte bedingen die teilweise oder vollständige Überlagerung der  $^1L_a$ - durch die  $^1L_b$ -Bande und die langwellige Charakteristik der Spektren aller bekannten Acridinfarbstoffe.

Wir danken abschließend dem Institutsvorstand, Herrn Prof. SCHIEBE, für seine wohlwollende Förderung unserer Arbeiten, sowie dem Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie — und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung einer Forschungs- und Sachbeihilfe.

## Buchbesprechungen

**Steric effects in conjugated systems.** Proceeding of a Symposium held at the University Hull by the Chemical Society. Butterworth, London 1958, VIII + 181 Seiten, Preis 30 sh.

Das vielseitige Interesse an den mannigfachen sterischen Effekten in konjugierten und aromatischen Verbindungen hat zur Veranstaltung dieser Tagung geführt, deren Vortrags- und Diskussionsbericht jetzt vorliegt. Ein einleitender Vortrag von TURNER behandelt die historische Entwicklung der Erkenntnis sterischer Wirkungen am Beispiel der 2,2'-substituierten Diphenyle. Von den folgenden Beiträgen ist eine größere Anzahl den Veränderungen der UV-Spektren aromatischer Verbindungen durch raumbeanspruchende Substituenten gewidmet. Die Vorträge von BEAVEN (substituierte Diphenyle), WRIGHT und ERSEKINE (konjugierte Carbonylverbindungen), BARKER (Di- und Triphenylmetanfarbstoffe) sowie von DEWAR (Cyaninfarbstoffe) bringen dazu neues experimentelles Material. Im Zusammenhang damit steht der Vorschlag einer empirischen Klassifizierung der verschiedenen spektroskopischen Effekte durch FORBES und eine einfache quantenmechanische Behandlung des Problems durch COULSON. Drei weitere Beiträge von SMITH, GRAY und JOHNSON behandeln die sterischen Wirkungen auf die Dipolmomente aromatischer Verbindungen, auf die Fähigkeit zur Ausbildung des kristallin-flüssigen Zustandes und auf die gaschromatographische Retention.

Eine weitere Reihe von Beiträgen ist den Veränderungen chemischer Eigenschaften durch raumbeanspruchende Substituenten gewidmet. WEPSTER behandelt die Wirkungen auf die Basizitäten und Reaktivitäten aromatischer Amine und CHAPMAN diejenigen auf die nucleophile aromatische Substitution. Der Beitrag von DALLINGA und Mitarbeitern zeigt, daß auch die Basizitäten polynuclearer aromatischer Kohlenwasserstoffe wesentlich durch sterische Effekte bestimmt sind. Eine interessante Erweiterung der HAMMETTschen Gleichung zur Berücksichtigung der sterischen Wirkungen o-ständiger Substituenten haben FARTHING und NAM vorgeschlagen. Ebenfalls von Interesse ist ein Beitrag von BROWN über die Solvolyse substituierter tert.-Cumylhalogenide, obwohl darin sterische Effekte nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Daß das in den einzelnen Beiträgen enthaltene Material recht heterogen ist, liegt in der Natur eines solchen Tagungsberichts. Aber gerade dadurch gibt das vorliegende Buch einen interessanten Überblick über die mannigfachen sterischen Wirkungen und den heutigen Stand ihrer theoretischen Erfassung.

*Th. Förster*



**Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen.** Von O. STASIW. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1959, 307 Seiten, 107 Abbildungen. Preis geb. 66,— DM.

Monographien über Teilgebiete der Festkörperphysik sind in den letzten Jahren in großer Anzahl erschienen. Dabei lag jedoch — nicht ganz zu Recht — das Schwergewicht auf der Halbleiterphysik, während die Physik der Ionenkristalle etwas zu kurz kam. Eine der empfindlichsten Lücken schließt das vorliegende Buch. Das Ziel des Verfassers ist die Einordnung der photochemischen Prozesse in das Gebäude der Störstellenreaktionen. Da die photochemischen Prozesse auf der Bildung frei beweglicher Ladungsträger durch Absorption von Strahlung und anschließender Anlagerung dieser Ladungsträger an Störstellen beruhen, umfaßt ihre Beschreibung den größten Teil der Physik der Ionenkristalle. Der Inhalt des Buches ist somit weitgespannt und enthält nicht nur die Kinetik der photochemischen Störstellenreaktionen.

Nach drei einleitenden Kapiteln über ‚Störstellenstatistik in Ionenkristallen‘, ‚Fehlordnungsenergie‘ und ‚Platzwechselvorgänge, Diffusion und Ionenleitung‘ wird die Absorption im idealen Ionengitter sowie in Ionengittern mit stöchiometrischem Überschuß einer Komponente oder mit Fremdzusätzen ausführlich diskutiert. Drei allgemeine Kapitel über ‚Elektronische Störstellentheorie‘, ‚Halbleiterprozesse‘ und ‚Lichtelektrische Leitung‘ führen dann zur Behandlung der photochemischen Prozesse, die getrennt für reine Ionengitter, Ionengitter mit Zusätzen und mechanisch verformte Kristalle durchgeführt wird. Ein kurzes Kapitel über ‚Störstellen und Kernresonanz‘ schließt den phänomenologischen Teil des Buches ab. Die mathematische Behandlung der Störstellenabsorption in Ionenkristallen im Rahmen der adiabatischen Näherung ist einem letzten ausführlichen Kapitel vorbehalten.

Das Buch gibt mit knapp 300 Literaturzitaten einen ausgezeichneten Überblick über ein interessantes Teilgebiet der Festkörperphysik, an dessen Erforschung der Verfasser entscheidenden Anteil besitzt. Erfreulich ist das völlige Fehlen der in der deutschen Literatur so beliebten Bandwurmsätze und Fußnoten. Der Fachmann wird das Buch mit Freude lesen. Darüber hinaus sollte es aber jeder Festkörperphysiker lesen, der den Überblick über sein weiteres Arbeitsgebiet nicht verlieren will.

*O. Madelung, Erlangen*



## Autorenregister von Band 22

- AMIS, E. S., s. GOLDENBERG, N.
- AYMONINO, P. J., s. HERAS, M. J., und SCHUMACHER, H. J.
- BERSIS, D. S., Eine neue Methode zum Studium der Chemilumineszenz bei gleichzeitiger Fluoreszenz. 328.
- CORDES, H., und DITTMAR, A., Zum Verhalten der Atomwärme des Galliums in der Nähe des Schmelzpunktes. (Kurze Mitteilung.) 158.
- CORSEPIUS, H., und MÜNSTER, A., Über die thermodynamischen Eigenschaften des festen Systems Aluminium-Zink. 1.
- DITTMAR, A., s. CORDES, H.
- FABRIKANOS, A., s. LIESER, K. H.
- FRANCK, E. U., und TÖDHEIDE, K., Thermische Eigenschaften überkritischer Mischungen von Kohlendioxyd und Wasser bis zu 750°C und 2000 Atm. 232.
- GEMANT, A., Structural Groups of Ions in Hydrocarbons. 209.
- GOLDENBERG, N., und AMIS, E. S., The Equivalent Conductance of Electrolytes in Mixed Solvents. VI. Uranyl Chloride in the Water-Ethanol-System. 63.
- GREGGER, G., Zur Reproduzierbarkeit der Ätzgrubenbildung auf Siliziumoberflächen. (Kurze Mitteilung.) 313.
- GREIN, F., s. HARTMANN, H.
- HALLA, F., Zur Thermodynamik der Dolomitbildung. III. Die Konstitution des Magnesiumcarbonat-Trihydrats  $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ . 133.
- HARGREAVES, M. K., The Optical Rotatory Dispersion of Pulegone Oxide. 321.
- HARTMANN, H., und GREIN, F., Eine Berechnung der Protonenaffinität von  $CH_4$ . 305.
- HEDDEN, K., KOPFER, H. H., und SCHULZE, V., Flüchtige Inhibitoren und Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoff mit Kohlendioxyd. 23.
- HERAS, M. J., AYMONINO, P. J., und SCHUMACHER, H. J., Die Kinetik des thermischen Zerfalls von gasförmigen Chlorylfluorid ( $FCIO_2$ ). 161.
- HEYNE, H., s. SUHRMANN, R., und WEDLER, G.
- HORBACH, A., s. SCHULZ, G. V.
- HÖRZ, G., s. KNAPPWOST, A.
- KAISER, A., s. SCHWAB, G.-M.

- KNAPPWOST, A., und HÖRZ, G., Aktivierungsenergie des viskosen Fließens und Bindungszustand in Magnesium-Blei-Schmelzen. 139.
- KNESER, H., s. SCHWAB, G.-M.
- KOPPER, H. H., s. HEDDEN, K., und SCHULZE, V.
- LIESER, K. H., und FABRIKANÖS, A., Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. I. Beschreibung der Methode und experimenteller Teil. 246.
- — Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. II. Diskussion der Meßergebnisse. 278.
- — Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. III. Die Mitfällung von trägerfreiem Lanthan. 398.
- — Radiochemische Untersuchungen über die Teilvorgänge der Bariumsulfatfällung. IV. Vergleich von Leitfähigkeitsmessungen und radiochemischen Messungen. 406.
- MARS, P., Die katalytische Zersetzung von Ameisensäure auf Eisenoxiden. (Kurze Mitteilung.) 309.
- MARTINENGO, A., WAGNER, H. GG., und ZUNFT, D., Untersuchungen über Selbstzündungsreaktionen von Kohlenwasserstoff-Luftmischungen durch adiabatische Verdichtung. II. Teil: Versuchsergebnisse. 292.
- MATTOO, B. N., On the Complete Dissociation of 2:4 Dihydroxy Benzoic ( $\beta$ -Resoreylic) Acid. 187.
- MIKULSKI, J., MROWEC, S., STRONSKI, I., und WERBER, T., Über Materietransport durch Zunderschicht bei Schwefelung von Kupfer. 20.
- MROWEC, S., s. MIKULSKI, J., STRONSKI, I., und WERBER, T.
- MÜNSTER, A., Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. II. Theorie der lokalen Schwankungen. 97.
- Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. III. Theorie der kritischen Opaleszenz. 115.
- und SAGEL, K., Schwankungen und kritische Opaleszenz fester Lösungen. I. Molekulare Struktur und thermodynamische Eigenschaften. 81.
- s. CORSEPIUS, H.
- SAGEL, K., s. MÜNSTER, A.
- SADEK, H., und TADROS, TH. F., Standard Potentials in Aqueous Hydrochloric Acid Solutions Containing Boric Acid. 179.
- SCHMALZRIED, H., Zur Fehlordnung in Silberbromid. 199.
- SCHULZ, G. V., und HORBACH, A., Kalorimetrische Messungen zur Thermodynamik von Polystyrollösungen. 377.
- SCHULZE, V., s. HEDDEN, K., und KOPPER, H. H.
- SCHUMACHER, H. J., s. HERAS, M. J. und AYMONINO, P. J.
- SCHWAB, G.-M., und KAISER, A., Über den magnetokatalytischen Effekt III. 220.

- SCHWAB, G.-M., und KNESER, H., Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Stickoxydul an Gold—Platin-Legierungen. 359.
- STRONSKI, I., s. MIKULSKI, J., MROWEC, S., und WERBER, T.
- SUHRMANN, R., WEDLER, G., und HEYNE, H., Elektronenbeanspruchung und Kinetik bei der Chemisorption von Kohlenmonoxyd und Sauerstoff an Nickelfilmen. 336.
- TADROS, TH. F., s. SADEK, H.
- TÖDHEIDE, K., s. FRANCK, E. U.
- WAGNER, H. Gg., s. MARTINENGO, A., und ZUNFT, D.
- WEDLER, G., s. SUHRMANN, R., und HEYNE, H.
- WERBER, T., s. MIKULSKI, J., MROWEC, S., und STRONSKI, I.
- WITTWER, A., und ZANKER, V., Absorptions- und Fluoreszenzpolarisationspektren einiger Mono- und Diaminoacridine bei Tieftemperatur. 417.
- ZANKER, V., s. WITTWER, A.
- ZUNFT, D., s. MARTINENGO, A., und WAGNER, H. Gg.

